

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Propiedades magnéticas de nanopartículas de
ferritas Mfe_2O_4 (M: elemento de transición)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Verónica Blanco Gutiérrez

Directores

**Regino Sáez Puche
María José Torralvo Fernández**

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-65-0992-0

© Verónica Blanco Gutiérrez, 2011

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MFe_2O_4 (M:
elemento de transición)

TESIS DOCTORAL
VERÓNICA BLANCO GUTIÉRREZ
MADRID, 2011

Verónica Blanco Gutiérrez

**PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MFe_2O_4 (M:
ELEMENTO DE TRANSICIÓN)**

Directores:

D. Regino Sáez Puche

Catedrático del Departamento de Química Inorgánica

Dña. María José Torralvo Fernández

Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Madrid, 2011

*A Rosa y Augusto,
mis padres*

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Quiero agradecer al Departamento y a su director el Dr. Emilio Morán Miguélez por las facilidades prestadas durante la realización de este trabajo.

Quiero expresar mi agradecimiento también a mis directores de tesis el Dr. Regino Sáez Puche y la Dra. María José Torralvo Fernández por su inestimable ayuda durante estos años. Gracias por todo lo que me habéis enseñado con entusiasmo y por vuestra disponibilidad.

Mi agradecimiento también al CAI de difracción de rayos X, CAI de técnicas físicas y Centro de microscopía electrónica cuyos medios disponibles han permitido realizar la caracterización y estudio de las muestras preparadas. Me gustaría agradecer al Dr. Esteban Urones Garrote y a Adrián Gómez Herrero por su ayuda prestada en el manejo de los microscopios así como sus enseñanzas técnicas.

Quiero agradecer a la Universidad Complutense por la concesión de una beca predoctoral y a la empresa Nubiola por parte de la financiación. Me gustaría expresar mi agradecimiento también al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Comunidad Autónoma de Madrid que financió esta investigación en el marco de los proyectos MAT 2007-63497 y MAT 2010-19460.

Mi agradecimiento al Dr. Pierre Bonville del centro CEA, Saclay, Francia y a la Dra. María Teresa Fernández Díaz y Dr. Germán Castro Castro de los centros ILL y ESRF en Grenoble, Francia por la ayuda prestada y la colaboración durante mi estancia en estos centros. Merci bien Pierre et Nadine de faire mon séjour à Paris aussi agréable!.

Muchas gracias a todos con los que he compartido mis horas en la facultad que habéis "humanizado" el trabajo y me habéis apoyado.

Gracias a Augusto y a Rosa por su apoyo incondicional, víveres y alojamiento a mis casi 30 años. A mis tías y a mis abuelos. Gracias Alberto por tu paciencia y comprensión infinitas.

Índice

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Aspectos generales	2
I.2 Estructura cristalina de las ferritas espinela MFe_2O_4 ($M = M^{2+}$).....	3
I.3 Fundamentos del magnetismo en ferritas espinela.....	6
I.4 Magnetismo en ferritas con tamaño de partícula nanométrico	11
I.5 Ferritas MFe_2O_4 M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	20
I.6 Objetivos	27
I.7 Bibliografía	29
II. EXPERIMENTACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
II.1 Preparación de las muestras de ferrita MFe_2O_4 ($M^{2+} = Zn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}).....	36
II.1.1 Partículas obtenidas por el método cerámico	36
II.1.2 Preparación por los métodos solvotermal y solvotermal asistido por microondas.....	36
II.1.3 Nanopartículas de ferrita embebidas en una matriz amorfa de sílice.....	41
II.1.4 Nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices porosas cristalinas.....	42
II.2 Técnicas de caracterización.....	45
II.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	45
II.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido/transmisión (STEM)	45
II.2.3 Adsorción de N_2	46
II.2.4 Espectroscopía Móssbauer	47
II.2.5 Difracción de neutrones.....	51
II.2.6 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAFS).....	51
II.2.7 Medidas magnéticas.	53
II.3 Bibliografía.....	54

III. NANOPARTÍCULAS DE MFe_2O_4 (M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}):

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL 55

III.1 Caracterización mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión	56
III.2 Influencia de los parámetros de síntesis en el tamaño y forma de las partículas.	76
III.3 Evaluación del grado de inversión en partículas de MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}).....	79
III.3.1 Estudio mediante difracción de rayos X.....	79
III.3.2 Estudio mediante absorción de rayos X	80
III.3.3 Estudio mediante difracción de neutrones.....	90
III.3.4 Estudio mediante espectroscopía Mössbauer	94
III.3.5 Influencia de la composición, el tamaño de partícula y las condiciones de síntesis en el grado de inversión.....	99
III.4 Bibliografía.....	101

IV. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE MFe_2O_4

(M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).....103

IV.1 Partículas de ZnFe_2O_4	104
IV.1.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización	104
IV.1.2 Influencia del tamaño de partícula en la magnetización	119
IV.1.3 Factores que afectan a la temperatura de bloqueo	120
IV.1.4 Comportamiento superparamagnetico	121
IV.1.5 Dependencia de H_c con el tamaño de partícula.....	123
IV.1.6 Estudio del comportamiento magnético en partículas de diferente tamaño por espectroscopía Mössbauer.....	125
IV.2 Partículas de CoFe_2O_4	128
IV.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización.....	128
IV.2.2 Influencia del tamaño de partícula en los parámetros magnéticos.....	137
IV.2.3 Interacciones entre partículas	140

IV.3 Partículas de NiFe_2O_4	142
IV.3.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización.....	142
IV.3.2 Influencia del tamaño de partícula en los parámetros magnéticos.....	150
IV.4 Bibliografía.....	152
V. NANOPARTÍCULAS DE MFe_2O_4 (M^{2+}: Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) INCORPORADAS A DISTINTAS MATRICES	153
V.1 Nanopartículas embebidas en sílice amorfa	154
V.1.1 Nanocomposites $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	154
V.1.1.1 Caracterización estructural y microestructural	154
V.1.1.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz	155
V.1.2 Nanocomposites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	162
V.1.2.1 Caracterización estructural y microestructural	162
V.1.2.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz.....	163
V.1.3 Nanocomposites $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	168
V.1.3.1 Caracterización estructural y microestructural	168
V.1.3.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz.....	169
V.2 Nanopartículas de ZnFe_2O_4 encapsuladas en sepiolita y faujasita.....	174
V.2.1 Caracterización estructural, microestructural y textural	174
V.2.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz	180
V.3 Bibliografía.....	185
VI. SUMMARY AND CONCLUSIONS	186

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Aspectos generales

Según datos de la Antigua Grecia, la primera ferrita que se conoció fue la magnetita (Fe_3O_4) ya que tiene la posibilidad de presentarse magnetizada de un modo natural (lodestone) y más tarde, hacia el siglo XII se empezaron a utilizar agujas de este mineral en brújulas para la navegación. La naturaleza también aprovecha las propiedades de las ferritas y muchos organismos y tejidos de seres vivos superiores incluyendo el cerebro humano, tienen la habilidad de formar y alojar partículas nanométricas de magnetita que juegan un papel importante en el sistema magnetosensorial de los individuos.¹⁻³ Aunque las ferritas se estudiaron extensamente durante la década de 1940, no tuvieron éxito comercial hasta los años 50 cuando se observó que este tipo de óxidos presentan una elevada resistividad eléctrica, propiedad que evita las corrientes parásitas que implican pérdidas de energía. Resultan, por tanto, útiles en dispositivos que trabajan con elevadas frecuencias como es el caso de los radares y transformadores que poseen un núcleo de ferrita. Además, es importante su comercialización para dispositivos de grabación y almacenamiento de información y como pigmentos de elevada estabilidad térmica y química.⁴

En la misma época en que comenzaba el interés comercial por las ferritas que se obtenían con un tamaño de partícula micrométrico (material masivo), la investigación iniciaba un nuevo recorrido con el estudio de las propiedades físicas de sistemas de dimensiones reducidas. Aunque fue en 1950 cuando se comenzó a estudiar el comportamiento magnético de las partículas con tamaño nanométrico, el desarrollo de este área empezó con el inicio de la nanociencia en 1959, año en el que sucedieron dos hechos importantes. En primer lugar, R. Feynman (premio Nobel de Física, 1965) dio su famosa conferencia “There’s plenty of room at the bottom”⁵ en la que animó a físicos y científicos de otras disciplinas a investigar sistemas de dimensiones nanométricas. Surgió entonces el concepto de nanomaterial como sólido útil que debe presentar todas sus dimensiones superiores a 1 nm y al menos una de ellas inferior a 100 nm. En este mismo año, Bean y Livingston introdujeron el término superparamagnetismo por analogía de este fenómeno propio de las nanopartículas monodominio con el paramagnetismo.⁶

El desarrollo de la nanociencia está marcado por diversos hallazgos relacionados con las diferentes características físicas y químicas que presentan los materiales de dimensiones nanométricas respecto a los materiales masivos de igual composición. Estas propiedades

se deben a dos causas: la modificación de los estados electrónicos del material debido al confinamiento cuántico por el reducido tamaño de las partículas, y la alta relación átomos superficiales/átomos internos debido a la elevada área superficial en este rango de tamaños.⁷⁻⁹ Este último aspecto no sería importante si no existiera distinción entre los átomos en ambas situaciones, pero los átomos superficiales presentan características distintas por tener menor coordinación, presentar enlaces no saturados y espines cantedos. Por lo tanto, se pueden observar fenómenos de gran interés tales como presentar distinto color en función del tamaño de partícula (de dorado a rojo en el caso de nanopartículas de oro).¹⁰

En este sentido, las ferritas de composición MFe_2O_4 (M = catión divalente) presentan un amplio campo de estudio relacionado con sus nuevas propiedades magnéticas cuando las partículas son de tamaño nanométrico.^{11,12} Debido al tamaño reducido, las nanopartículas presentan una energía asociada que hace que determinadas distribuciones catiónicas desordenadas correspondientes a una estructura espinela mixta, sean estables. Además, las partículas monodominio, aquellas en las que debido a su reducido tamaño no es energéticamente favorable la formación de paredes de dominio, se comportan como superparamagnéticas por encima de una temperatura llamada temperatura de bloqueo (T_B) y por debajo de la temperatura de orden (T_O).¹³

Estas propiedades magnéticas nuevas hacen que los compuestos de ferrita con tamaño de partícula nanométrico sean potenciales candidatos para ser utilizados como ferrofluidos,¹⁴ en dispositivos magnetoópticos,¹⁵ en espintrónica,¹⁶ como sensores magnéticos en tecnología aeroespacial,¹⁷ o en técnicas biomédicas como hipertermia,¹⁸ imagen de resonancia magnética (IRM),¹⁹ o liberación de fármacos controlada.²⁰ Por otra parte, otras propiedades físico-químicas hacen que sean útiles como materiales de inserción en baterías,²¹ adsorbentes de gases tóxicos,²² o catalizadores.²³

1.2 Estructura cristalina de las ferritas espinela MFe_2O_4 ($M = M^{2+}$)

Las ferritas son óxidos mixtos $(MO)_x(Fe_2O_3)_n$ derivados del óxido férrico, donde M generalmente es un catión divalente y se pueden clasificar según el tipo estructural en hexagonales con estructura magnetoplumbita y cúbicas con estructura granate o espinela.

La estructura espinela que presentan las ferritas MFe_2O_4 (M = catión divalente), con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (O_h^7 n° 227), fue propuesta por primera vez en 1915 por Bragg y

Nishikawa de manera independiente para el mineral espinela MgAl_2O_4 .^{24,25} Puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxígeno en el que los huecos intersticiales tetraédricos (A) y octaédricos (B) (Figura I.1) son ocupados por los cationes M^{2+} y Fe^{3+} . Tal vez una forma de visualizar mejor la estructura es la que se recoge en la Figura I.1a, en la que pueden observarse cadenas de octaedros que comparten aristas y que están unidas entre si en las tres direcciones del espacio por unidades tetraédricas. Dos de los vértices de una unidad tetraédrica unen dos cadenas situadas a la misma altura y los otros dos unen cadenas equivalentes situadas en un plano inferior.

La celda unidad de la espinela está formada por 8 unidades fórmula MFe_2O_4 (Figura I.1b) estando ocupados 1/8 y 1/2 de los 64 huecos A y 32 huecos B generados. El parámetro de celda a depende del tipo de catión M^{2+} .

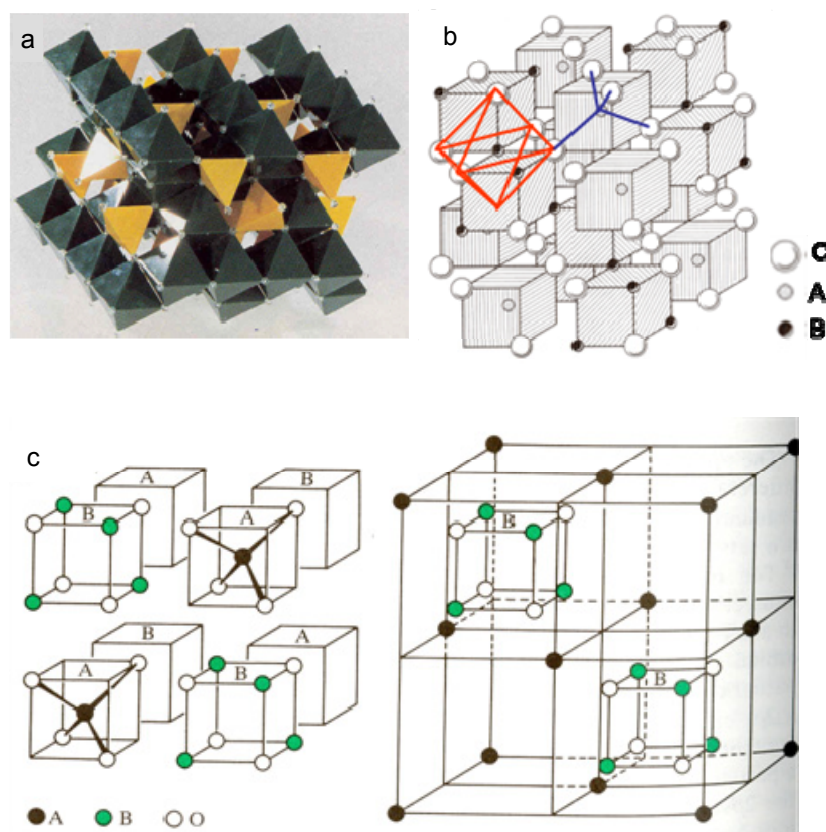


Figura I.1. Representaciones de la estructura espinela. a) muestra las cadenas de octaedros unidas por tetraedros. En (b) se observa la celda unidad y (c) muestra octantes de la misma.

Los radios de los huecos A y B se pueden calcular mediante las expresiones $r_A = (u - 1/4)a\sqrt{3} - R_0$ y $r_B = (5/8 - u)a - R_0$ siendo R_0 el radio de O^{2-} (1.32 Å), a el parámetro de celda y u el parámetro que mide la distorsión de la red de iones O^{2-} (Figura I.2). Para una red no distorsionada el parámetro u toma el valor $3/8$

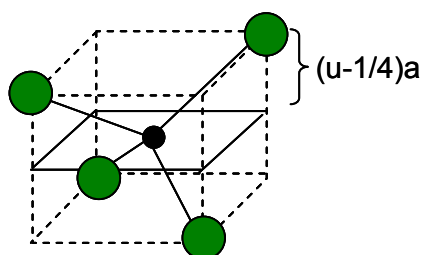


Figura I.2. Representación del parámetro u .

Distribución catiónica en ferritas espinela

Originalmente, de acuerdo con los principios de la cristalografía clásica, se asumió que en los compuestos MB_2O_4 con estructura espinela (B = catión trivalente), el catión M^{2+} ocupa las posiciones de coordinación tetraédrica y el catión B^{3+} las de coordinación octaédrica dando lugar a la conocida espinela normal $(M)[B_2]O_4$, donde $()$ indican coordinación tetraédrica y $[]$ coordinación octaédrica. No fue hasta 1932 cuando Barth y Posnjak²⁶ consideraron una distribución catiónica alternativa a la normal, $(B)[MB]O_4$, que se conoció como espinela inversa y que conserva la simetría cúbica. En 1947 Verwey y Heilmann²⁷ establecieron unas reglas que determinan si la distribución catiónica en un compuesto MB_2O_4 corresponde a una espinela normal o inversa dependiendo de la energía reticular (U_R) del compuesto. Posteriormente se comprobó que la distribución catiónica no es sólo dependiente de U_R , sino también de la energía de estabilización del campo de cristal de los cationes formadores de la espinela. Teniendo esto en cuenta, se puede establecer que para las espinelas MB_2O_4 (M = catión divalente y B = catión trivalente):

- El valor de U_R de una espinela normal suele ser mayor que para una espinela inversa, por lo que las espinelas normales son más comunes. Sin embargo, existen muchas espinelas inversas con metales de transición porque la energía de estabilización del campo del cristal compensa la diferencia de energía reticular entre espinelas normales e inversas favoreciendo estas últimas.

- De un modo general se puede establecer que los cationes B^{3+} y M^{2+} ocupan huecos A o B según la diferencia entre la energía de estabilización del campo tetraédrico y octaédrico de ambos cationes. De los valores de energía de estabilización del campo de cristal se deduce que:

- Los cationes trivalentes con elevada diferencia entre la energía de estabilización octaédrica y tetraédrica (Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+}) forman sólo espinelas normales.
- Los cationes divalentes con elevada energía de estabilización del campo octaédrico (Ni^{2+} y Cu^{2+}) forman espinelas inversas.
- Si la energía de estabilización del campo del cristal para M^{2+} o B^{3+} es pequeña o nula, el factor determinante es el valor de U_R .

Existen otros ordenamientos catiónicos que corresponden a espinelas mixtas y que se sitúan entre la normal y la inversa pudiéndose representar como $(M_{1-x}B_x)[M_xB_{1-x}B_1]O_4$ o $(B_{1-x}M_x)[M_{1-x}B_{1+x}]O_4$ si se consideran más próximas a la normal (primer caso) o a la inversa (segundo caso). x es el grado de inversión que afecta al parámetro de celda a .

1.3 Fundamentos del magnetismo en ferritas espinela

El orden magnético que presentan algunos materiales es de origen atómico y obedece a la interacción de canje. Esta interacción fue propuesta por Heissenberg y Dirac (1926)^{28, 29} y está íntimamente ligada al principio de exclusión de Pauli (1925) y a las reglas de Hund (1925). La interacción se produce entre los espines de dos electrones desapareados de átomos adyacentes de forma que se minimiza la repulsión coulombiana y refleja la efectividad del solapamiento entre las funciones de onda de estos electrones. Los espines tienden a alinearse de forma paralela o antiparalela correspondiendo a un orden ferromagnético o antiferromagnético respectivamente. Según el modelo de Heissenberg la energía de canje, que corresponde a la diferencia de energía de un sistema con espines paralelos y antiparalelos, puede expresarse como $E_{ex} = -2JS_1S_2$ donde S_1 y S_2 vectoriales, son los espines de los dos electrones y J se conoce como la integral de canje que está relacionada con la efectividad del solapamiento de las funciones de onda. Cuando la distancia y ángulo entre los orbitales favorece un solapamiento efectivo de las funciones de onda que puede liberar energía de enlace (valor negativo de J), se favorece un ordenamiento antiparalelo, mientras que cuando el solapamiento entre los orbitales no

es efectivo está favorecida una orientación paralela que minimiza las repulsiones coulombianas (valor positivo de J). El resultado de estas interacciones son fenómenos de antiferromagnetismo y ferromagnetismo respectivamente.

En las ferritas MFe_2O_4 la interacción entre los espines no ocurre de un modo directo ya que la distancia a la que se encuentran no lo permite. En este caso, la interacción ocurre mediante un mecanismo de canje indirecto que fue propuesto de un modo general por Zenner (1951)³⁰ y desarrollado posteriormente por Anderson y Hasewaga (1955)³¹. Se conoce como interacción de superintercambio (o supercanje) y tiene lugar entre dos cationes metálicos vía un ión diamagnético. En las ferritas MFe_2O_4 , el O^{2-} no es portador de momento por tener su capa de valencia completa, sin embargo, los iones metálicos de su entorno perturban este estado de tal forma, que los espines de los electrones de los orbitales p del oxígeno pueden interactuar con los espines de los electrones de orbitales d de los cationes adyacentes si el solapamiento entre las funciones de onda es efectivo. En los compuestos MFe_2O_4 debido a la configuración electrónica del ión Fe^{3+} (d^5) y la disposición paralela de sus electrones en los cinco orbitales d, la interacción de superintercambio más favorable es aquella en la que participa el elemento de transición Fe^{3+} y no M^{2+} . La interacción de supercanje ocurre entre dos iones Fe^{3+} ($Fe-O-Fe$) con espines antiparalelos. Esto es consecuencia de que un orbital p del oxígeno con 2 electrones con espines antiparalelos solapa de manera efectiva ($J < 0$) con un orbital d de cada uno de los dos átomos de hierro. Por lo tanto, los electrones en los orbitales d de un átomo de hierro (uno por cada orbital) quedan acoplados de forma antiferromagnética con los electrones del otro átomo de hierro como se muestra en la Figura I. 3.

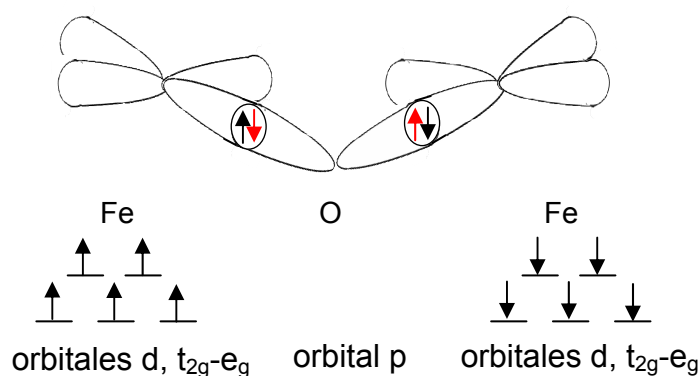


Figura I.3. Interacción de superintercambio entre dos iones Fe^{3+} vía un ion O^{2-} .

La magnitud de J que describe la efectividad de la interacción de supercanje, depende de la longitud del camino de interacción y del ángulo $Fe-O-Fe$, de forma que los valores más

altos de J corresponden a caminos cortos y ángulos próximos a 180° . En la Figura I.4 se muestran los posibles caminos de interacción de superintercambio en la estructura espinela.

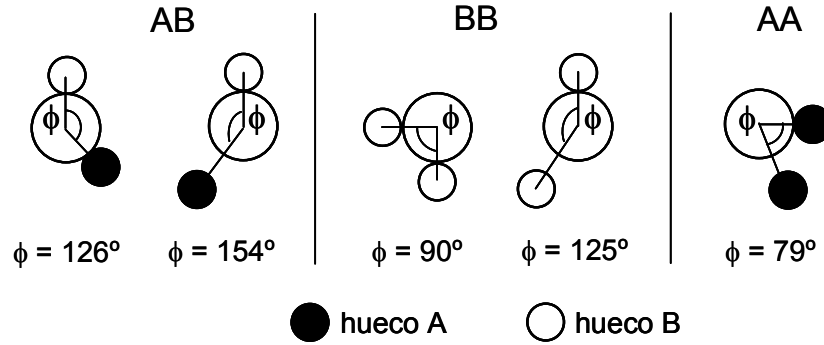


Figura I.4. Posibles caminos de interacción de superintercambio entre iones Fe^{3+} situados en sitios A y B.

La máxima interacción de canje A-B corresponde a un ángulo Fe-O-Fe de 126° porque aunque hay una segunda interacción posible con un ángulo de 154° , el camino de interacción es más largo (Figura I.4). Del mismo modo, de las dos posibles interacciones de tipo B-B, la que corresponde a un ángulo de 90° es la más favorable. Las interacciones de supercanje A-A son las menos favorables porque el camino de interacción es largo y el ángulo muy pequeño. Se puede establecer por tanto un orden de magnitud de J :

$$J_{AB} \gg J_{BB} > J_{AA}$$

Esta interacción sólo es efectiva por debajo de la temperatura de orden. Por encima de esta temperatura los materiales son paramagnéticos y en respuesta a un campo magnético aplicado siguen la Ley de Curie o Curie-Weiss (ec. I.1) dependiendo de que los átomos portadores de momento sean más o menos independientes.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{I.1})$$

En esta ecuación, χ es la susceptibilidad magnética, C la constante de Curie y θ la constante de Weiss.

Estructura de dominios

En los materiales con orden ferromagnético, las partículas están formadas por dominios en los que hay orden magnético independiente tal y como sugirió Pierre Weiss en 1907³². La formación de dominios y su geometría (Landau y Lifshitz)³³ son el resultado de un balance de energía que hace que la energía total del sistema sea mínima. Los tipos de energía que contribuyen son:

- Energía de canje: determina el ordenamiento ferromagnético o antiferromagnético dentro del dominio.
- Energía de anisotropía magnetocristalina: depende de la estructura cristalina y electrónica del átomo portador de momento y determina las direcciones de fácil imanación.
- Energía magnetostática: es la energía potencial magnética de la muestra totalmente magnetizada. Para minimizar las líneas del campo demagnetizante generado, el dominio se divide en otros de menor tamaño y con una disposición adecuada.
- Energía de paredes de dominio: los dominios están separados por paredes en las que se produce el cambio gradual en la dirección de espín de un dominio a otro. Al aumentar el espesor de la pared, aumenta la energía de anisotropía pero disminuye la energía de intercambio. El balance entre ambos términos energéticos determina el ancho de la pared que corresponde a la mínima energía.

La magnetización (M) que presenta un material ferromagnético por debajo de su temperatura de Curie (T_C) es dependiente del campo magnético aplicado (H). Al someter estos materiales a la acción de un campo magnético, las paredes de los dominios se mueven y desaparecen progresivamente hasta obtener un solo dominio con momento magnético orientado en la dirección del campo. Se dice entonces que el material ha alcanzado su saturación.

Este proceso queda reflejado en los ciclos de histéresis M vs. H para una temperatura dada, que están caracterizados por tres parámetros como indica la Figura I.5, remanencia (M_r), campo coercitivo (H_C) y momento a la saturación (M_S).

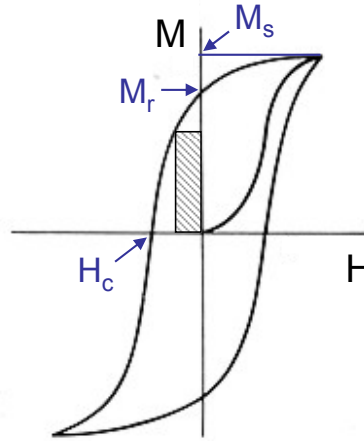


Figura I.5. Ciclo de histéresis representativo de un material ferromagnético. Se indican los parámetros característicos.

Estos parámetros describen el comportamiento magnético del material. Así, H_C indica la dureza magnética y el producto de energía que corresponde al rectángulo dibujado por M_r y H_C en el segundo cuadrante, indica la capacidad de almacenamiento de información magnética del material. Del mismo modo, la razón M_r/M_S revela la capacidad de desmagnetización del material.

Tal y como sugirieron Frenkel y Dorfman en 1930,³⁴ existe un tamaño crítico de dominio (r_c) por debajo del cual no es favorable energéticamente crear paredes de dominio,

$$r_c \approx \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \quad (I.2)$$

En esta expresión, A es la constante de intercambio,³⁵ K la constante de anisotropía (considerando la partícula uniaxial), μ_0 la constante de permeabilidad y M_S el momento a la saturación. El tamaño crítico que depende del material, marca por tanto la frontera entre partículas monodominio y partículas multidominio.³⁶

I.4 Magnetismo en ferritas con tamaño de partícula nanométrico

La primera suposición de la teoría del superparamagnetismo es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente debido al acoplamiento ferromagnético entre ellos. El momento magnético total de la partícula puede ser considerado entonces como un vector clásico de magnitud $\mu = \mu_{\text{at}}N$, donde μ_{at} es el momento magnético de un átomo y N el número de átomos magnéticos que forman la partícula. Stoner y Wohlfarth (1947)^{37,38} propusieron un modelo de rotación coherente del momento magnético de partículas monodominio cuando éstas no interaccionan y presentan anisotropía uniaxial. La energía de anisotropía (E_a) de estas partículas viene dada por:

$$E_a = KV \sin^2 \theta \quad (\text{I.3})$$

donde θ es el ángulo formado por el momento magnético (μ) y el eje de fácil magnetización (Figura I.6), K es la constante de anisotropía efectiva y V es el volumen de la partícula.

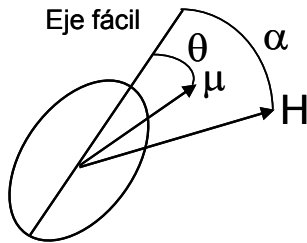


Figura I.6. Representación de una partícula uniaxial. El ángulo formado entre el momento μ y el eje de fácil imanación es θ . El ángulo α corresponde al formado entre el campo aplicado H y el eje de fácil imanación.

Por tanto, KV representa la barrera energética (U) debida a la anisotropía que se debe vencer para que el momento magnético de la partícula pueda rotar (Figura I.7a). Cuando el sistema está en presencia de un campo magnético externo menor al campo coercitivo propio del material, la barrera energética se modifica (Figura I.7b) y E_a puede escribirse como indica la ecuación I.4:

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (\text{I.4})$$

donde α es el ángulo formado por el campo aplicado y el eje fácil (Figura I.6).

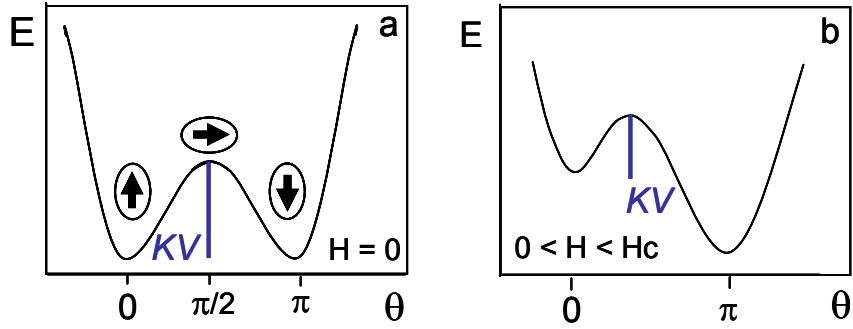


Figura I.7. Dependencia angular de la barrera energética para la rotación del momento magnético de una partícula monodominio, en ausencia de campo magnético externo (a) y con un campo aplicado menor al campo coercitivo (H_c) del material (b).

Algunos autores han establecido la dependencia de la barrera de anisotropía en función del campo aplicado como indica la ecuación I.5³⁹

$$U = KV \left(1 - \frac{H}{H_K} \right)^2 \quad (I.5)$$

donde $H_K = 2K/M_s$ es el campo de anisotropía para cristales con simetría cúbica.⁴⁰

El modelo Stoner-Wohlfarth no considera la agitación térmica en el sistema, por lo que su aplicación se limita sólo a temperaturas próximas a 0 K. Fue Néel (1949)⁴¹ quien señaló que si la partícula monodominio es lo suficientemente pequeña, en ausencia de campo su momento magnético puede fluctuar como consecuencia de la acción de la energía térmica ($\kappa_B T$) con un tiempo de relajación característico descrito por la expresión de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{KV}{\kappa_B T} \right) \quad (I.6)$$

donde τ es el tiempo de fluctuación del momento magnético de la partícula, τ_0 es inversamente proporcional a la frecuencia de giro de los momentos magnéticos entre los sentidos opuestos de los ejes de fácil imanación (que toma valores entre 10^{-9} y 10^{-11} s) y κ_B es la constante de Boltzman. La aportación de Brown (1963)⁴² a esta ecuación fue

señalar que τ_0 es dependiente de ciertos parámetros del material (tamaño, anisotropía), del campo externo y de la temperatura. Como se puede deducir de la expresión de Néel-Brown, la fluctuación se ralentiza (aumenta τ) a medida que disminuye la temperatura. El sistema llega a parecer estático cuando el tiempo de fluctuación es mayor que el tiempo de medida ($\tau > \tau_m$), se dice entonces que el sistema está bloqueado. Esto ocurre por debajo de T_B que puede calcularse mediante la expresión I.7 en la que se ha supuesto que las partículas son monodominio, no interaccionantes y un tiempo de medida $\tau_m = 100$ s,

$$T_B = \left(\frac{KV}{25\kappa_B} \right) \quad (I.7)$$

En el rango de temperatura $T_B - T_0$ el material presenta comportamiento superparamagnético caracterizado por la fluctuación de los momentos de las partículas. Por otra parte, si el sistema está formado por partículas con una distribución de tamaños heterogénea, se debe obtener una distribución heterogénea de temperaturas de bloqueo. La temperatura de bloqueo calculada a partir de la expresión de Néel-Brown corresponde a un modelo en el que el campo aplicado es nulo. En presencia de un campo magnético la barrera de anisotropía se modifica como indica la ecuación I.5 y por tanto, T_B se puede escribir como:

$$T_B = \frac{KV \left(1 - H/H_K \right)^2}{25\kappa_B} \quad (I.8)$$

Además, ciertos autores han indicado que T_B sigue una dependencia con el campo aplicado como indica la expresión^{43,44}

$$T_B = T_B(0) \left(1 - H/H_k \right)^k \quad (I.9)$$

donde $T_B(0)$ es la temperatura de bloqueo para un campo aplicado nulo, H es el campo aplicado, H_K el campo de la anisotropía y k un exponente que varía entre 0.6 y 2.0 dependiendo de la intensidad del campo.

Se ha encontrado que en el caso de partículas que interaccionan, la fluctuación del momento magnético puede ser descrita por el modelo Vogel-Fulcher (ec. I.10) que se deriva de la ecuación de Néel-Brown,^{12,45,46}

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{\kappa_B (T_{\max} - T_{in})}\right) \quad (I.10)$$

Para una frecuencia de medida ω , se obtiene un máximo en la curva de susceptibilidad magnética AC. T_{\max} es la temperatura que corresponde al máximo, τ_0 corresponde a 10^{-9} s y T_{in} es la temperatura a partir de la cual a temperaturas menores las partículas interaccionan. Esta temperatura refleja la fortaleza de las interacciones siendo mayor cuanto más intensas son. Por otra parte, el parámetro empírico Φ , que indica el desplazamiento de T_{\max} por década de $\Delta \log(\omega)$ indica si el sistema está formado por partículas no interaccionantes, en cuyo caso toma el valor de 0.10, o por partículas interaccionantes si toma un valor < 0.10 . Este parámetro se calcula según la ec. I.11^{12,masunga}

$$\phi = \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max} \cdot \Delta \log(\omega)} \quad (I.11)$$

donde ΔT_{\max} es la diferencia en temperatura para el intervalo $\Delta \log(\omega)$.

La constante de anisotropía que aparece tanto en el modelo Stoner-Wohlfarth como en la expresión de Néel-Brown, es una constante de anisotropía efectiva que incluye todas las contribuciones a la anisotropía total. Dado el tamaño reducido de las partículas la anisotropía superficial cobra gran importancia debido a la elevada relación superficie/volumen.⁹ Los momentos magnéticos de los átomos situados en la superficie no pueden estar alineados entre sí, ni con los momentos atómicos del interior de la partícula (Figura I.8) ya que esto supondría una alta energía de tensión. Por lo tanto, no pueden contribuir al momento neto de la partícula. Esta capa superficial se hace más importante a medida que disminuye el tamaño y también depende de la forma ya que los momentos magnéticos de los átomos superficiales están más o menos canteados según la geometría.

Néel (1954)⁴⁷ fue el primero en proponer que la superficie presenta una anisotropía diferente a la anisotropía magnetocristalina que caracteriza el interior de las partículas.

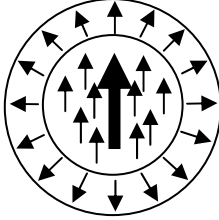


Figura I.8. Representación de los espines alineados y canteados en el interior y superficie respectivamente, de una nanopartícula.

Para partículas esféricas se ha encontrado que la dependencia de la constante de anisotropía efectiva (K_{ef}) con la constante de anisotropía del interior de la partícula (K_v) y la densidad de energía de anisotropía de la superficie (K_s , erg/cm²) se puede expresar como:^{13,48}

$$K_{ef} = K_v + (6/D)K_s \quad (I.12)$$

Además, algunos autores proponen una dependencia de la magnetización a la saturación con el espesor de la capa superficial del tipo:¹²

$$M_s = M_0 \left(1 - 6t/D\right) \quad (I.13)$$

donde M_0 es la magnetización del material masivo y t es el espesor de la capa superficial. Sin embargo, otros autores señalan una dependencia del espesor de la capa superficial con el tamaño de partícula como indica la ecuación I.13⁴⁹

$$t = \frac{D}{2} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{M_s \cdot D}{M_{s_{bulk}}}}\right) \quad (I.14)$$

El momento magnético de una partícula monodominio puede considerarse como un vector clásico gracias al acoplamiento ferromagnético entre los momentos atómicos que hacen que la rotación del momento magnético total sea coherente. Por lo tanto, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo (Langevin, 1905)⁵⁰ teniendo en cuenta que los momentos magnéticos

serán mucho mayores que los correspondientes a los de los portadores de momento independientes. La magnetización de un material se relaciona con su magnetización a la saturación como indica la ecuación 1.14. Esta relación viene descrita por la función de Langevin, $L(x)$:

$$\frac{M}{M_s} = \coth(x) - \frac{1}{x} = L(x) \quad \text{donde} \quad x = \frac{\mu H}{\kappa_B T} \quad (\text{I.15})$$

$L(x)$ tiende a 1 para grandes valores de x y su pendiente es $1/3$ cuando x alcanza valores cercanos a cero. Concretamente, por debajo de $x = 0.5$, $L(x) \approx x/3$ y es prácticamente una línea recta. Se pueden extraer, pues, dos conclusiones:

- La saturación ocurre para valores muy grandes de x , es decir, para campos muy intensos o temperaturas muy bajas.
- Para pequeños valores de x , es decir, bajos campos y elevadas temperaturas (régimen de Curie) la imanación ofrece una relación lineal con el campo, y la teoría de Langevin conduce a :

$$M = \frac{N\mu^2 H}{\kappa_B T} \quad (\text{I.16})$$

que se puede poner en función de la susceptibilidad:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{\kappa_B T} \quad (\text{I.17})$$

donde N es la densidad de partículas por unidad de volumen⁴⁴ y μ es el momento por partícula ($\mu = M_s \cdot V$). La ley de Curie queda entonces como,

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{3\kappa_B T} = \frac{M_s \mu}{3\kappa_B T} \quad (\text{I.18})$$

De la representación de $1/\chi$ frente a T , se puede obtener el valor del momento superparamagnético, a partir de la expresión,

$$\mu_{SP}(\mu_B) = \frac{3 \cdot 1,3805 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}}{M_S \text{ emu/g} \cdot 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg/Oe}} \cdot \frac{1}{pte} \quad (I.19)$$

Mientras que el régimen paramagnético viene descrito por una recta en la representación de la inversa de χ frente a T , en el caso del comportamiento superparamagnético se obtiene a una curva en la que el cambio de pendiente está asociado a un momento efectivo que varía con la temperatura ya que la energía térmica deshace progresivamente el orden entre las partículas. Las interacciones entre partículas se oponen al efecto de la energía térmica y se produce un ensanchamiento del máximo de la curva ZFC de susceptibilidad magnética que revela una pérdida suave de magnetización al aumentar la temperatura. La magnitud de μ_{SP} correspondiente a una sola partícula debería calcularse en la zona lineal correspondiente a un rango de temperaturas, $T-T_0$, siendo T_0 la temperatura en la que se produce un cambio de comportamiento superparamagnético a paramagnético, en el que la energía térmica ha deshecho por completo el orden entre las partículas. Sin embargo, dos factores hacen que no sea posible: 1) no se puede determinar con precisión T_0 porque el cambio de un régimen a otro es gradual, 2) en esa zona, el cambio de pendiente es muy acusado en un rango de temperatura muy pequeño por lo que diferencias muy pequeñas de temperatura dan lugar a valores de μ_{SP} muy distintos.

El valor de μ_{SP} por partícula puede calcularse de un modo aproximado mediante el valor de M_S y el número estimado de fórmulas unidad (f. u.) que aportan momento en la partícula, deducido a partir de la densidad cristalográfica:

$$\mu_{SP} \left(\frac{\mu_B}{partícula} \right) = (n^\circ \text{ f. u.}) \cdot M_S \quad (I.20)$$

Por otra parte, cuando la energía potencial magnética (μH) iguala a la energía térmica ($\kappa_B T$) se alcanza la saturación, por lo que el campo a la saturación (H_S) se puede calcular a partir de la expresión,

$$H_S = \frac{\kappa_B T}{\mu_S} \quad (I.21)$$

El momento magnético μ_S cuando se refiere al régimen paramagnético tiene un valor de unos pocos μ_B dependiendo del ión magnético. En cambio, en el régimen superparamagnético este momento toma valores que son varios órdenes de magnitud mayores que el que corresponde al ión magnético. Por esta razón, en el régimen superparamagnético el campo necesario para la saturación es menor que en el caso del régimen paramagnético como queda reflejado en la característica forma de S que muestra la curva M vs. H (Figura I.9).

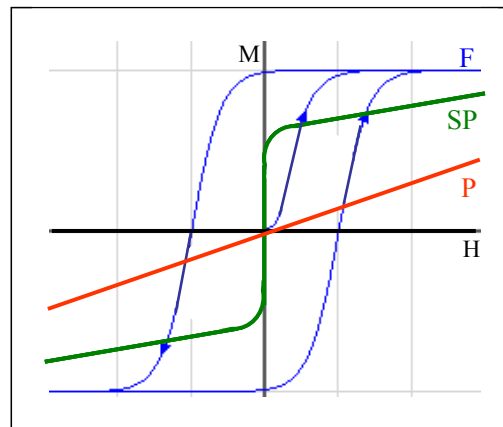


Figura 1.9. Curvas M vs. H correspondientes a un comportamiento ferromagnético (F), superparamagnético (SP) y paramagnético (P).

Cuando las partículas monodominio tienen dimensiones nanométricas, presentan un momento magnético total resultado del acoplamiento ferromagnético de todos los momentos atómicos a lo largo del eje de fácil magnetización. Si estas partículas son suficientemente pequeñas, para una temperatura dada entre la de bloqueo y la de orden característica del material, muestran comportamiento superparamagnético (SP) caracterizado por ciclos M vs. H sin histéresis, altos valores de magnetización y campos de saturación menores que en el caso del régimen paramagnético.

Por otra parte, la dependencia de la magnetización con el campo a una temperatura dada viene descrita por la expresión:^{51,52}

$$M(T) = M_s \left(1 - \frac{a}{\sqrt{H}} - \frac{b}{H^2} \right) + cH \quad (I.22)$$

donde a es una constante, $b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_s^2}$ y c corresponde a la susceptibilidad en la zona

de altos valores de campo aplicado.

La dependencia de M_s con T , se conoce como ley de aproximación a la saturación y en el caso de los materiales masivos se llama ley de Bloch y se puede expresar como:⁵³⁻⁵⁵

$$M_s(T) = M_0 \left[1 - BT^{\frac{3}{2}} \right] \quad (I.23)$$

Sin embargo, se ha encontrado que en el caso de partículas nanométricas se cumple la relación I.23 que introduce un término correspondiente a la capa superficial no magnética que impide que se alcance la saturación¹²

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = (1 - BT^\alpha) + A_{\text{superficie}} ; \quad A_{\text{superficie}} = A_0 \exp\left(-\frac{T}{T_{\text{congelamiento}}}\right) \quad (I.24)$$

siendo A_0 un factor preexponencial y $T_{\text{congelamiento}}$ una temperatura por debajo de la cual los espines de la superficie están “congelados”.

.En la Figura I.10 se muestra la variación del campo coercitivo (H_c) con el tamaño de partícula (D) correspondiente a las zonas monodominio y multidominio que están separadas por el tamaño crítico de partícula (D_c).

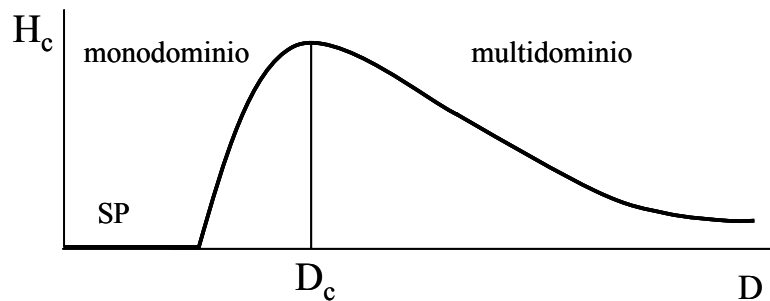


Figura I.10. Dependencia del campo coercitivo (H_c) con el tamaño de partícula (D). Se indican las dos zonas monodominio y multidominio separadas por el tamaño crítico D_c .

Las partículas multidominio presentan valores de coercitividad menores que las monodominio (Figura I.10) debido a que el movimiento de paredes es menos costoso energéticamente que el giro de momentos magnéticos de partículas monodominio. El campo coercitivo de las partículas monodominio aumenta al aumentar su tamaño. Por otra parte, para temperaturas inferiores a la de bloqueo, el campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura hasta anularse una vez alcanzada la T_B (ec. I.24):^{43,44,51,56,57}

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^a \right] \quad (I.25)$$

donde K es la constante de anisotropía, M_S el momento a la saturación y a un exponente que toma valores entre 0.5 y 1.0 dependiendo de si las partículas interaccionan, si se considera la distribución de volumen, etc.

I.5 Ferritas MFe_2O_4 M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

La estructura magnética de la espinela normal e inversa, están representadas en la Figura I.11 para la ferrita de Zn (a) y la ferrita de Co y ferrita de Ni (b). Los momentos magnéticos netos de cada ión del compuesto de ferrita se alinean en subredes debido a las interacciones de supercanje, dando lugar a una estructura magnética colineal.

La estructura magnética correspondiente a las espinelas mixtas se puede representar como: $(A_{1-x}\uparrow Fe^{3+}_x\downarrow) [Fe^{3+}\downarrow Fe^{3+}_{1-x}\uparrow A_x] O_4$; ó $(Fe^{3+}_{1-x}\downarrow A_x) [A_{1-x}\uparrow Fe^{3+}_{1+x}\uparrow] O_4$.

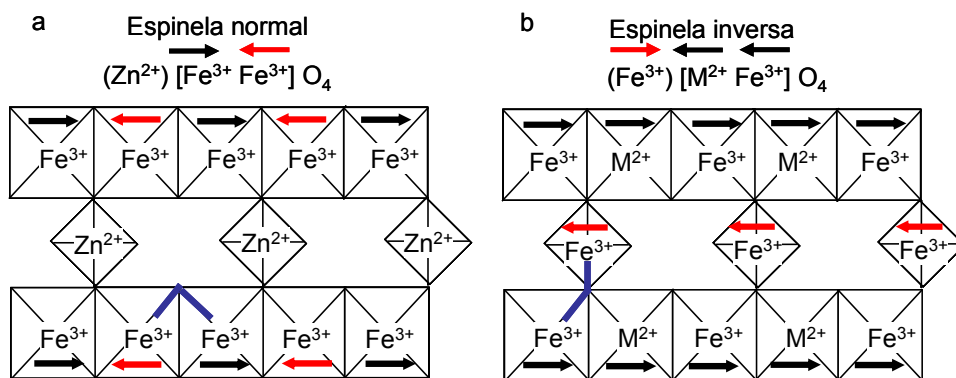


Figura I.11. Orientación de las subredes de los momentos magnéticos atómicos en:
a) la espinela normal ($ZnFe_2O_4$) y b) la espinela inversa (MFe_2O_4 ($M^{2+} = Co^{2+}$, Ni^{2+})).

En la ferrita de Zn se puede distinguir dos subredes magnéticas formadas por Fe^{3+} en huecos B con espines antiparalelos. La orientación antiferromagnética está favorecida por el solapamiento de orbitales en la interacción de superintercambio Fe-O-Fe. Los iones Zn^{2+} (d^{10}) en los huecos A no son portadores de momento. En las ferritas CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , que presentan estructura de espinela inversa, las dos subredes magnéticas de Fe^{3+} en huecos A y B también presentan momentos magnéticos antiparalelos y la subred de cationes M^{2+} y cationes Fe^{3+} , ambos en huecos B, presentan un orden de espines paralelos (Figura I.11b). El momento resultante en estos compuestos es por tanto el aportado por los cationes Co^{2+} o Ni^{2+} . Cuando una ferrita tiene estructura mixta, el momento resultante depende de la distribución de los cationes en los sitios A y B, es decir, del grado de inversión. El momento magnético aportado por un catión de un elemento de transición corresponde a $\mu_{\text{Total}} = \mu_S = 2S$ siendo S el número cuántico total de espín para cada ión. Para estos elementos de transición 3d no es preciso considerar la contribución angular orbital excepto para el Co^{2+} en que dicha contribución es importante.

Teniendo en cuenta que la temperatura de orden es aquella a partir de la cual la energía térmica rompe el orden magnético entre las subredes y dentro de ellas, las ferritas con estructura espinela inversa presentan una temperatura de orden mucho más elevada que la ferritas con estructura normal ya que en las primeras la interacción de superintercambio es del tipo A-O-B que es la más fuerte. Así, el compuesto ZnFe_2O_4 , se comporta como antiferromagnético por debajo de 10.5 K que corresponde a la temperatura de Néel mientras que las ferritas de Co y Ni presentan temperaturas de Curie elevadas ($T_C = 793$ K y $T_C = 858$ K respectivamente).

La preparación y estudio de partículas en la escala nanométrica es de gran importancia en la investigación actual y en este sentido se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de partículas de ferrita MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) cuyo objetivo ha sido obtener nanopartículas en un rango de tamaño de 1 a 100 nm, no aglomeradas y con tamaño y forma uniformes.

Se han preparado partículas de ZnFe_2O_4 de tamaño nanométrico utilizando diferentes métodos como síntesis solvotermal empleando diferentes disolventes,^{58,59} síntesis solvotermal asistida por microondas,⁶⁰ descomposición térmica de precursores,⁶¹ hidrólisis en medio poliol,^{62,63} por oxidación de Fe y Zn mediante descarga pulsada de oxígeno,⁶⁴ implantación de Fe en ZnO ,⁶⁵ mediante mecano-síntesis a partir de ZnO y

Fe_2O_3 ,^{66,67} coprecipitación,^{68,69} por el método sol-gel⁷⁰ o utilizando microemulsiones como el medio de reacción.⁷¹

Todos estos métodos permiten la obtención de partículas de ferrita de Zn con estructura espinela mixta $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x]\text{O}_4$ cuyo grado de inversión se ha estudiado mediante distintas técnicas como difracción de neutrones, espectroscopía Mössbauer o espectroscopía de absorción de rayos X. Se ha encontrado que el grado de inversión depende no sólo del tamaño de partícula sino también del método de síntesis como se indica en la Tabla I.1.

Hay un gran número de trabajos relacionados con las propiedades magnéticas de nanopartículas de ZnFe_2O_4 en los que se señala un comportamiento superparamagnético para temperaturas superiores a la de bloqueo. Se han encontrado valores de T_B entre 15 y 150 K para partículas de distinto tamaño y del campo aplicado.^{61,69,72,73} El tamaño de partícula afecta también a la magnetización a la saturación M_S ⁷⁴ y al campo coercitivo. Los valores de M_S a 5 K que se han encontrado oscilan entre 20 y 80 emu/g,^{61,63,64,73,75} y los valores de campo coercitivo entre 100-300 Oe para una temperatura de 5 K.^{58,59,61,63} Estos materiales se han preparado también como películas delgadas mediante sputtering,^{76,77} nanohilos empleando tamices de sílice⁷⁸ o nanotubos.⁷⁹

Los métodos de síntesis que se han utilizado para obtener partículas nanométricas de CoFe_2O_4 incluyen hidrólisis en medio poliol,⁸⁰ combustión⁸¹ o coprecipitación de precursores,^{82,83} descomposición térmica de compuestos orgánicos,^{83,84} mecano-síntesis,⁵⁶ preparación sonoquímica,⁸⁵ método de los citratos,⁸⁶ o electrospinning combinado con el método sol-gel.⁸⁷ Se han utilizado también micoremulciones como nanoreactores,⁸³ o bacterias reductoras que producen magnetita y que mediante la adición de Co producen CoFe_2O_4 .⁸⁸ Las partículas de ferrita muestran una morfología dependiente del método de síntesis pudiéndose preparar como cubos, esferas⁸⁹ o nanohilos.⁸⁷ Además, se han crecido películas en un sustrato de MgO .⁹⁰

Varios autores han estudiado el grado de inversión de la estructura espinela mixta $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ por espectroscopía Mössbauer y han encontrado valores de x entre 0.13 y 0.44 (ver Tabla I.1).

Por otra parte, los valores encontrados de la temperatura de bloqueo dependen mucho del tamaño de partícula y del campo aplicado y varían en un rango muy amplio de 20 K a temperaturas por encima de la ambiente.^{46,56,80,91,92} La bibliografía recoge valores de

magnetización entre 20 y 80 emu/g,^{46,56,80,81,83,85,92-94} de campo coercitivo hasta 20 KOe^{46,56,80-83,92-94} y de la constante de anisotropía entre 10^5 y 10^6 erg/cm³.⁹⁴⁻⁹⁶ En este material se han estudiado las interacciones entre partículas aplicando el modelo de Vogel-Fulcher^{12,46} y han encontrado valores de temperatura a partir de la cual diverge el tiempo de relajación entre 85 y 240 K.

Nanopartículas de NiFe₂O₄ se han preparado mediante síntesis hidrotermal,^{97,98} mecanosíntesis,^{99,100} coprecipitación y descomposición térmica de precursores,^{18,101-103} combustión,¹⁰⁴ spray-pirolisis,¹⁰⁵ hidrólisis en medio poliol,¹⁰⁶ deposición de plasma¹⁰⁷ o mediante microemulsiones.¹⁰⁸

El grado de inversión de la estructura espinela mixta que presentan estos sólidos cuando se prepara en la escala nanométrica, se ha investigado principalmente por espectroscopía Mössbauer y absorción de rayos X (Tabla I.1) y se ha encontrado que toma valores desde 0 a 0.65 para muestras obtenidas por distintos métodos y que presentan distintos tamaños de partícula.

Al igual que en el caso de la ferrita de Zn y ferrita de Co, la de Ni presenta una temperatura de bloqueo que depende del tamaño de partícula y del método de síntesis, encontrándose valores entre 20 K y temperatura superior a la ambiente.^{99,101,106,107} Los valores de magnetización a la saturación encontrados para esta ferrita están entre 20 y 50 emu/g,^{8,97,98,106,107,109-111} el campo coercitivo a 5 K alcanza un valor de hasta 900 Oe^{8,51,98,101,107,109-111} y los valores de la constante de anisotropía K oscilan entre 10^5 a 10^6 erg/cm³.⁵¹

Este material se ha preparado también en forma de nanohilos mediante síntesis hidrotermal.^{98,109}

Sin embargo, la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse para reducir la energía asociada a su elevada área superficial es un problema tecnológico serio que dificulta su uso como materiales. En este sentido, el recubrimiento de las partículas con una capa orgánica¹¹⁶ o inorgánica^{84,117} o la utilización de nanoreactores que pueden ser microgotas en una emulsión,^{118,119} permite obtener partículas no aglomeradas y controlar su tamaño.

Tabla I.1. Valores del grado de inversión de muestras de ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 preparadas por distintos métodos y con distinto tamaño de partícula.

	Método	Tamaño de partícula (nm)	Grado de inversión, x	Técnica	Ref.
$(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x]\text{O}_4$	Hidrólisis forzada	15.0	0.15	XAS	62
	Hidrólisis forzada	6.5	0.25	XAS	62
	Sol-gel (urea)	-	0.75	XAS	70
	Sol-gel (ác. cítrico)	-	0.50	XAS	70
	Microemulsión	9.0	0.61	Mössbauer	71
	Aerogel	8.0	0.10	Mössbauer	75
	Sputtering	Película-delgada	0.60	XAS	76
	Precipitación-calcinación	29.0	0.10	Neutrones	112
	Sol-gel	20.0	0.38	Mössbauer	113
	Molienda	20.0	0.42	Mössbauer	113
	Hidrotermal	6.0	0.20	XAS	114
	Mecanosíntesis	8.0	0.44	XAS	114
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$	Mecanosíntesis	5.0	0.44	Mössbauer	56
	Mecanosíntesis	8.5	0.31	Mössbauer	56
	Mecanosíntesis	12.0	0.24	Mössbauer	56
	Mecanosíntesis	26.5	0.13	Mössbauer	56
	Coprecipitación	8.0-100.0	0.25	Mössbauer	82
	Descomposición térmica	9.0	0.93	XAS	83
	Co-precipitación	8.0	0.79	XAS	83
	Microemulsiones	10.0	0.74	XAS	83
	Sol-gel autocombustión	6.5	0.48	Mössbauer	95
	Sol-gel autocombustión	16.0	0.44	Mössbauer	95
$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$	Sol-gel autocombustión	28.0	0.49	Mössbauer	95
	Mecanosíntesis	60.0	0.53	Mössbauer	99
	Mecanosíntesis	15.0	0.58	Mössbauer	99
	Mecanosíntesis	10.0	0.65	Mössbauer	99
	Combustión	>100.0	0.01	Rayos X sincrotrón	104
	Hidrólisis	3.0	0.14	Mössbauer	106
	Sol-gel, calcinación	-	0.00	XAS	115

Otra posibilidad para evitar la aglomeración de las partículas es obtenerlas dispersas en una matriz. Como matrices se pueden emplear resinas poliméricas,^{43,120,121} óxidos amorfos^{43,121} o tamices moleculares (zeolitas).¹²² A diferencia de las matrices poliméricas, muchas zeolitas son inertes y biocompatibles lo que las hace ser buenos candidatos como estructuras anfitrión para partículas magnéticas con empleo en biomedicina. Cuando se emplean matrices porosas, los poros de las estructuras pueden actuar como nanoreactores formándose en su interior las partículas con un tamaño limitado por el diámetro de poro.¹²²⁻¹²⁴ En este sentido, se han preparado partículas de ZnFe_2O_4 en matrices de sílice,^{125,126} o de ZnO ¹²⁷ y también se han empleado matrices de sílice para dispersar nanopartículas de CoFe_2O_4 ^{95,128-131} y NiFe_2O_4 .^{51,115,132-134}

Las matrices porosas cristalinas por tener un tamaño de poro homogéneo, permiten obtener partículas con menor dispersión de tamaños. En este sentido, se ha encontrado que la sepiolita y faujasita presentan un tamaño de poro adecuado para albergar partículas nanométricas. La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado microfibroso de fórmula: $(\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 8(\text{H}_2\text{O}))$. La estructura (Figura I.12) consiste en bloques formados por dos capas de tetraedros de SiO_4 unidas por átomos de oxígeno a una capa central de octaedros de MgO_6 . Estos bloques se unen a través de átomos de oxígeno

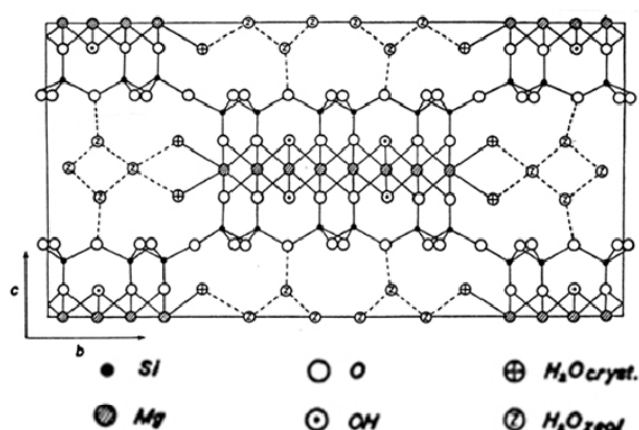


Figura I.12. Representación de la estructura del mineral sepiolita.¹³⁵

formando canales de sección $13.4 \text{ \AA} \times 6.7 \text{ \AA}$ paralelos al eje a en los que hay moléculas de agua e iones hidroxilo. Se pueden diferenciar dos tipos de moléculas de agua: agua de coordinación que está unida a los cationes Mg y agua zeolítica que está albergada en los canales. La celda unidad tiene simetría ortorrómbica con parámetros $a = 5.255 \text{ \AA}$, $b =$

26.97 Å y $c = 13.50$ Å. Las características de esta estructura, hace que el mineral sepiolita aparezca en forma de agregados de partículas aciculares de (1.0×0.2) µm.¹³⁵

La sepiolita sufre una pérdida de agua zeolítica a temperaturas inferiores a 100°C. Entre 100 °C y 350 °C aproximadamente, tiene lugar la eliminación de agua coordinada, y entre 350 °C y 600 °C ocurre la deshidroxilación del material que produce el giro de los bloques de la estructura dejando inaccesibles los canales.^{135,136} Como se indica en trabajos previos,¹³⁷ este proceso es reversible si la deshidratación se realiza a una temperatura inferior a 400 °C pudiéndose recuperar la estructura mediante rehidratación.

La estructura de la faujasita $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ presenta simetría cúbica (G.E $Fd\bar{3}m$) con un parámetro de celda $a = 24.35$ Å y consiste en supercajas formadas por diez unidades sodalita (o cajas β), conectadas mediante prismas hexagonales, lo que da lugar a túneles en las tres direcciones.¹³⁸ El diámetro de las supercajas es 1.3 nm y son accesibles a través de ventanas de 0.74 nm como indica la Figura I.13.

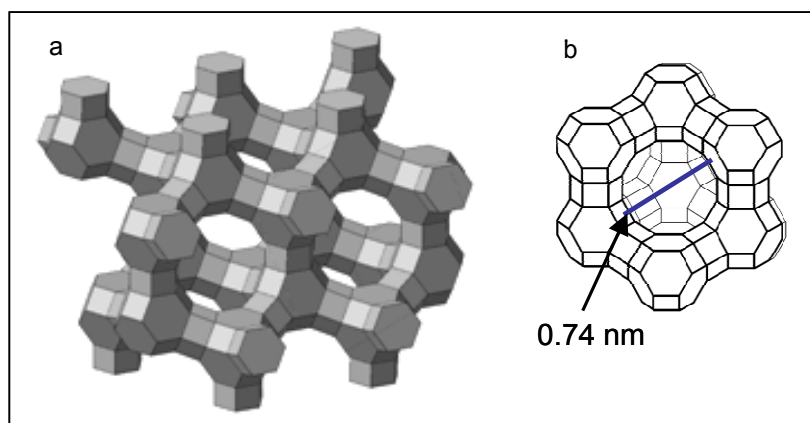


Figura I.13. Representación de la estructura de la faujasita (a). Se muestra en detalle una de las supercajas que forman la estructura con el diámetro de la ventana de acceso indicado (b).

Investigaciones recientes sobre el comportamiento de partículas magnéticas dispersas en una matriz no magnética, muestran que la matriz afecta al comportamiento magnético de las partículas. Así, si las nanopartículas están firmemente embebidas en la matriz, no pueden realizar ningún movimiento local cuando se aplica un campo magnético,¹³⁹ mientras que si están alojadas en una red estructuralmente débil o una estructura porosa, pueden rotar con cierto grado de libertad por efecto de la energía térmica incluso en presencia de un campo magnético.^{140,141}

I.6 Objetivos

Aunque se han empleado diferentes métodos y condiciones de síntesis en la obtención de nanopartículas de ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , la influencia de cada uno de los parámetros de síntesis en la morfología y tamaño de las partículas es una cuestión no resuelta.

Por otra parte, el grado de inversión en la estructura espinela de estas ferritas ha sido estudiado ampliamente por espectroscopía Mössbauer y absorción de rayos X, pero son escasos los trabajos en los que se ha estudiado la influencia de este parámetro en las propiedades magnéticas de estos materiales. También se han encontrado numerosos estudios sobre las propiedades magnéticas de estas ferritas aunque la información que se ha encontrado acerca del efecto del tamaño en las propiedades magnéticas es dispersa, siendo escasos los estudios sistemáticos en los que se puede establecer relaciones entre el tamaño de partícula y las propiedades magnéticas. En lo que se refiere al comportamiento superparamagnético de las nanopartículas, se han encontrado pocos estudios que determinen el momento magnético efectivo superparamagnético o el rango de temperatura en el que el compuesto muestra este comportamiento. Además, las interacciones entre partículas que pueden afectar el comportamiento magnético, no han sido muy estudiadas sobre todo en el caso de la ferrita de Zn y ferrita de Ni.

Se han encontrado numerosos estudios en los que se describe la obtención de nanopartículas de ferrita embebidas en una matriz de sílice amorfa pero no se ha encontrado información acerca de la obtención de estas nanopartículas en matrices cristalinas. Además, aunque se han preparado y caracterizado desde un punto de vista magnético un gran número de nanocomposites ferrita/sílice, no se han realizado estudios a nuestro conocimiento sobre la influencia de la matriz en las propiedades magnéticas de las nanopartículas.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en este trabajo se proponen los siguientes objetivos generales:

- La obtención de nanopartículas de ferrita mediante síntesis solvotermal ya que este método tiene la ventaja de ser bastante asequible desde el punto de vista experimental y además permite variar las condiciones de síntesis de una manera sistemática para obtener partículas de distinto tamaño y forma.
- Otro objetivo de este trabajo es la incorporación de nanopartículas a matrices amorfas y su encapsulación en matrices cristalinas ya que el comportamiento

magnético de las nanopartículas está influido por el medio que las rodea. En este sentido, se han observado variaciones en las propiedades magnéticas de las partículas en función de si están inmersas en un fluido o dispersas en una matriz sólida.

- Como objetivo final se pretende establecer relaciones entre el tamaño de partícula y las propiedades magnéticas de estos materiales así como estudiar el efecto de la matriz.

Para alcanzar estos objetivos, el trabajo se ha concretado en los siguientes puntos:

- Preparación de nanopartículas de ferrita MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) mediante síntesis solvotermal empleando diferentes disolventes, distinto pH y diferentes temperaturas y tiempo de reacción.
- Preparación de nanopartículas MFe_2O_4 embebidas en sílice amorfa y encapsuladas en sepiolita y faujasita.
- Caracterización estructural y microestructural de los materiales obtenidos y estudio de la distribución catiónica en la estructura espinela.
- Estudio de las propiedades magnéticas a partir de medidas de magnetización y susceptibilidad a temperaturas comprendidas entre 2 y 700 K y campos aplicados de hasta 5 T. También se empleará espectroscopía Mössbauer en el estudio del comportamiento magnético. A partir de estas medidas, se pretende determinar las temperaturas de bloqueo y estudiar el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas. También se van a determinar los parámetros magnéticos de campo coercitivo, magnetización a la saturación y constante de anisotropía para estudiar cómo se ven afectadas por el tamaño de partícula y las interacciones entre partículas.
- En los nanocomposites ferrita/matriz, también se determinarán los parámetros magnéticos para obtener información acerca de la influencia en las propiedades magnéticas del tamaño de partícula y de la matriz.

I.7 Bibliografía

- [1] R.B. Frankel, R.P. Blakemore (Eds.), *Iron Biominerals*, Plenums, New York, 1991.
- [2] I. Safarik, M. Safarikova, *Monatsh. Chem.*, 133 (2002) 737.
- [3] B. Gilbert, J.F. Banfield, *Rev. Mineral. Geochem.* 59 (2005) 109.
- [4] C.S. Xavier, R.A. Candeia, M.I. Bernardi, S.J. Lima, E. Longo, C.A. Paskocimas, L.E. Soledade, A.G. Souza, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 709.
- [5] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [6] C.P. Bean, I.D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) S120.
- [7] D. Vollat, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, 2008.
- [8] P. Tartaj, A.B. Fuertes, *Nanotechnology*, 18 (2007) 145603.
- [9] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35 (2002) R15.
- [10] R.B. Wyrwa, M.M. Alvarez, J.T. Khoury, R.C. Price, T.G. Schaaff, R.L. Whetten, *Eur. Phys. J. D*, 43 (2007) 91.
- [11] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, J. Kramer, Y.Y. Chen, S.H. Lin, Y.D. Yao, M. Daturi, G. Busca, *IEEE Transactions on Magnetics*, 31 (1995) 3808.
- [12] C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Bujan-Nuñez, J. Rivas, *J. Nanopart. Res.* (2010) DOI: 10.1007/s11051-010-9920-7.
- [13] A. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1222.
- [14] K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari, *J. Magn. Magn. Mater.*, 149 (1995) 174.
- [15] T. E. G. Shemer, M. G, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 465.
- [16] U. Lüders, A. Barthélémy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, J. Contour, J. Bobo, J. Fontcuberta, A. Fert, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1733.
- [17] R. Lebourgeois, C. Coillot, *J. Appl. Phys.*, 103 (2008) 07E510.
- [18] S.W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I. Shim, T.M. Kim, J. Kim, H.J. Lee, S. Zurn, C.S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007) 2868.
- [19] C. Barcena, A.K. Sra, G.S. Chaubey, C. Khemtong, J.P. Liu, J. Gao, *Chem. Commun.*, (2008) 2224.
- [20] S.R. Dave, X. Gao, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.*, 1 (2009) 583.
- [21] R.K. Selvan, N. Kalaiselvi, C.O. Augustin, C. Doh, *Electrochem. solid state lett.*, 9 (2006) A390.
- [22] N. Ikenaga, N. Chiyoda, H. Matsushima, T. Suzuki, *Fuel*, 81 (2002) 1569.
- [23] H. Lee, J.C. Jung, H. Kim, Y. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, *Catal. Lett.*, 122 (2008) 28.
- [24] W.H. Bragg, *Phil. Mag.*, 30 (1915) 305.
- [25] S. Nishikawa, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, 8 (1915) 199.

-
- [26] T.F. Barth, E. Posnjak, *Zeitschrift Für Physik*, 82 (1932) 325.
- [27] E.J. Verwey, E.L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 174.
- [28] W. Heisenberg, *Zeitschrift Für Physik A hadrons and Nuclei*, 49 (1928) 619.
- [29] P. Dirac, *Proc. R. Soc. A*, 112 (1926) 661.
- [30] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 403.
- [31] P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 675.
- [32] P. Weiss, *J. de Phys.*, 6 (1907) 661.
- [33] L.D. Landau, E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjetunion*, 8 (1935) 153.
- [34] J. Frenkel, J. Dorfman, *Nature*, 126 (1930) 274.
- [35] S. Blundell, "Magnetism in Condensed Matter," *Oxford University Press*, 2001.
- [36] L. Diandra, Leslie-pelecky, R.D. Rieke, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1770.
- [37] E. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 240 (1948) 599-642
- [38] C. Tannous, J. Gieraltowski, *Eur. J. Phys.*, 29 (2008) 475.
- [39] R.K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X.X. Zhang, *J.Phys: Condens Matter*, 18 (2006) 5905.
- [40] A. Virden, S. Wells, K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, 316 (2007) 768.
- [41] L. Néel, *Ann. Geophys.*, 5 (1949) 99.
- [42] W. F. Brown, *Phys. Rev.*, 130 (1963) 1677.
- [43] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, 74 (2005) 489.
- [44] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E.D. Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 2836.
- [45] W.M. Saslow, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 676.
- [46] J.L. Lopez, H. Pfannes, R. Paniago, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.*, 320 (2008) 327.
- [47] L. Néel, *J. de Phys. et Radium*, 15 (1954) 225.
- [48] D. Chuang, C.A. Ballentine, R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 15084.
- [49] L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, X. Obradors, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 697.
- [50] P. Langvin, *Ann. Chemie et Physique*, 5 (1905). 70.
- [51] S. Mitra, K. Mandal, P.A. Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 306 (2006) 254.
- [52] Z. Jin, W. Tang, J. Zhnag, H. Qin, Y. Du, *Eur. Phys. J. B*, 3 (1998) 41.
- [53] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 9288.
- [54] S. Morup, B.R. Hansen, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 024418.
- [55] X. Lin, A.C. Samia, *J. Magn. Magn. Mater.*, 305 (2006) 100.
- [56] E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L.P. Estourns, C. D'Orlan, J.R. Kurmoo, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 5689.

-
- [57] W.C. Nunes, W.S. Folly, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 014419.
- [58] S. Yu, T. Fujino, M. Yoshimura, *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (2003) 420.
- [59] R. Saez-Puche, M.J. Torralvo-Fernandez, V. Blanco-Gutierrez, R. Gomez, V. Marquina, M.L. Marquina, J.L. Perez-Mazariego, R. Ridaura, *Bol. Soc. Esp. Ceram.V.*, 47 (2008) 133.
- [60] S. Cao, Y. Zhu, G. Cheng, Y. Huang, *J. Hazard. Mater.*, 171 (2009) 431.
- [61] C. Yao, Q. Zeng, G.F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, Y. Wang, J.Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12274.
- [62] S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, O. Stephan, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, C. Cartier Dit Moulin, S. Brice, P. Sainctavit, *J. non cryst. solids*, 345-346 (2004) 658.
- [63] S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, Z. Beji, L. Smiri, P. Molinie, M. Danot, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18 (2006) 9055.
- [64] P.Y. Lee, H. Suematsu, T. Nakayama, W. Jiang, K. Niihara, *J. Magn. Magn. Mater.*, 312 (2007) 27.
- [65] S. Zhou, K. Potzger, D. Bürger, K. Kuepper, M. Helm, J. Fassbender, H. Schmidt, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 267 (2009) 1620.
- [66] V. Sepelak, U. Steinile, D.C. Uecker, S. Wibmann, K.D. Becker, *J. Solid State Chem.*, 58 (1998) 52.
- [67] V. Nachbaur, G. Tauvel, T. Verdier, M. Jean, J. Juraszek, D. Houvet, *J. Alloys Compd*, 473 (2009) 303.
- [68] B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 6325.
- [69] A. Kundu, C. Upadhyay, H.C. Verma, *Phys. Lett. A*, 311 (2003) 410.
- [70] M.J. Akhtar, M. Nadeem, S. Javaid, M. Atif, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009) 405303.
- [71] E.J. Choi, Y. Ahn, K. Song, *J. Magn. Magn. Mater.*, 301 (2006) 171.
- [72] L.D. Tung, V. Kolesnichenko, G. Caruntu, D. Caruntu, Y. Remond, V.O. Golub, C.J. O'Connor, L. Spinu, *Physica B*, 319 (2002) 116.
- [73] S.J. Stewart, S.J. Figueroa, J.M. Ramallo Lopez, S.G. Marchetti, J.F. Bengoa, R.J. Prado, F.G. Requejo, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 073408.
- [74] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, *Solid State Commun.*, 138 (2006) 416.
- [75] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.*, 81 (1997) 1851.
- [76] S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, T. Yamamoto, I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 174443.
- [77] S. Nakashima, K. Fujita, K. Tanaka, K. Hirao, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) 137.
- [78] S. Liu, B. Yue, K. Jiao, Y. Zhou, H. He, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 154.

-
- [79] Y. Xu, Y. Liang, L. Jiang, H. Wu, H. Zhao, D. Xue, *J. Nanomater.*, (2011) 525967.
- [80] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villan, P. Molinie, M. Danot, *J. Mater., Chem.*, 11 (2001)186.
- [81] C. Yan, Z. Xu, F. Cheng, Z. Wang, L. Sun, C. Liao, J. Jia, *Solid State Commun.*, 111 (1999) 287.
- [82] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2862.
- [83] S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Jagodic, M. Drofenik, *J. Nanopart. Res.*, (2009) DOI: 10.1007/s11051-009-9833-5.
- [84] C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orr, D. Peddis, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, G. Piccaluga, *Chem. Mater.*, (2010) DOI:10.1021/cm903837g.
- [85] K.V. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3445.
- [86] C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *J. Nanopart. Res.*, 8 (2006) 255.
- [87] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, X. Zhou, J. Menh, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 15171.
- [88] V.S. Coker, N.D. Telling, G. Van Der Laan, R.A. Pattrick, C.I. Pearce, E. Arenholz, F. Tuna, R.E. Winpenny, J.R. Lloyd, *ACS Nano*, 3 (2009) 1922.
- [89] Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 6164.
- [90] S.A. Chambers, R.F. Farrow, S. Maat, M.F. Toney, L. Folks, J.G. Catalano, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, 246 (2002) 124.
- [91] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (2000) 6263.
- [92] Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 11205.
- [93] M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.M. Martinez, J.S. Muñoz, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 183 (1998) 163.
- [94] A. Franco Jr, F.C. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 1725058.
- [95] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H.K. Rasmussen, S. Morup, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 164714.
- [96] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, M.L. Martinez, B. Martinez, J.S. Muñoz, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 162 (1996) 331.
- [97] J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B*, 127 (2006) 81.
- [98] Q. Liu, H. Huang, L. Lai, J. Sun, T. Shang, Q. Zhou, Z. Xu, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 1187.

-
- [99] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 184108.
- [100] H. Yang, X. Zhang, W. A. G. Qiu, *Mater. Res. Bull.*, 39 (2004) 833.
- [101] S.S. Umare, R.S. Ningthoujam, S.J. Sharma, S. Shrivastava, S. Kurian, N.S. Gajbhiye, *Hyperfine Interactions*, 184 (2008) 235.
- [102] J. Li, Y. Lin, X. Liu, Q. Zhang, H. Miao, T. Zhang, B. Wen, *Phase Transitions*, 84 (2011) 49.
- [103] A.H. Morrish, K. Haneda, *Phys. Rev.*, 52 (1981) 2496.
- [104] M.A. Ramalho, L. Gama, S.G. Antonio, C.O. Paiva-Santos, E.J. Miola, R.H. Kiminami, A.C. Costa, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 3603.
- [105] D.S. Jung, H.C. Jang, M. Lee, K.Y. Jung, Y.C. Kang, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117 (2009) 1069.
- [106] S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, P. Molinie, M. Danot, F. Villain, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 4357.
- [107] M.D. Marco, X.W. Wang, R.L. Snyder, J. Simmins, S. Bayya, M. White, M.J. Naughton, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 6287.
- [108] R.D. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr, *Mater. Sci. Eng. B*, 111 (2004) 164.
- [109] W. Yue, S. Changhong, Y. Wei, *Rare Metals*, 29 (2010) 385.
- [110] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, *Scripta Mater.*, 56 (2007) 797.
- [111] M. George, A.M. John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 190.
- [112] T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda, H. Asano, *Solid State Commun.*, 81 (1992) 563.
- [113] F.S. Li, L. Wang, J.B. Wang, Q.G. Zhou, X.Z. Zhou, H.P. Kunkel, G. Williams, *J. Magn. Magn. Mater.*, 268 (2004) 332.
- [114] S.J. Stewart, S.J. Figueroa, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. Garcia, F.G. Requejo, *Physica B*, 389 (2007) 155.
- [115] D. Carta, D. Loche, G. Mountjoy, G. Navarra, A. Corrias, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 15623.
- [116] A.C. Tedesco, D.M. Oliveira, Z.G. Lacava, R.B. Avezedo, E.C. Lima, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 (2004) 2404.
- [117] P. Lee, S. Hsu, J. Wang, J. Tsai, K. Lin, S. Wey, F. Chen, C. Lai, T. Yen, H. Sung, *Biomaterials*, 31 (2010) 1316.
- [118] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893.
- [119] D. Makovec, A. Kosal, A. Znidarsic, M. Drofenik, *J. Magn. Magn. Mater.*, 289 (2005) 32.

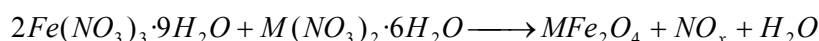
-
- [120] J. Ramos, A. Millan, F. Palacio, *Polymer*, 41 (2000) 8461.
- [121] P. Tartaj, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009) 333.
- [122] C. Bouvy, W. Marine, R. Sporken, B.L. Su, *Colloids Surf.*, 300 (2007) 145.
- [123] Y. Wang, H. Wu, Q. Zhang, Q. Tang, *Microp. Mesop. Mater.*, 86 (2005) 38.
- [124] E. Dapurkar, K. Badamali, P. Selvam, *Catal. Today*, 68 (2001) 63.
- [125] J. Plocek, A. Hutlova, D. Niznansky, J. Bursik, J. Rehspringer, Z. Micka, *J. Non Cryst. Solids*, 315 (2003) 70.
- [126] Z.H. Zhou, J.M. Xue, H.S. Chan, J. Wang, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) 4169.
- [127] G.F. Goya, E.R. Leite, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 (2003) 641.
- [128] A. Casu, M.F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, D. Loche, S. Marras, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 916.
- [129] A. Hutlova, D. Niznansky, J. Rehspringer, C. Estourn, M. Kurmoo, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1622.
- [130] L.A. Garcia Cerda, S.M. Montemayor, *J. Magn. Magn. Mater.*, 294 (2005) 43.
- [131] L.A. Gracia-Cerda, V.A. Torres-García, J.A. Matutes-Aquino, O.E. Ayala-Valenzuela, *J. Alloys Compd.*, 369 (2004) 148.
- [132] Z.H. Zhou, J.M. Xue, J. Wang, H.S. Chan, T. Yu, Z.X. Shen, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 6015.
- [133] X. Liu, S. Fu, C. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 281 (2004) 234.
- [134] X. Huang, Z. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.*, 280 (2004) 37.
- [135] G. Sandi, R.E. Winans, S. Seifert, K.A. Carrado, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 739.
- [136] Y. Grillet, J.M. Cases, M. Francois, J. Rouquerol, J.E. Poirier, *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 233.
- [137] R. Ruiz, C. Pesquera, I. Benito, F. Gonzalez, *Thermochim. Acta*, 279 (1996) 103.
- [138] W.H. Baur, *Am. Mineral.*, 49 (1964) 697.
- [139] V. Blanco-Gutierrez, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 1789.
- [140] V. Blanco-Gutierrez, E. Urones-Garrote, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6130.
- [141] E. Del Barco, J. Asenjo, X.X. Zhang, R. Pieczynski, A. Juli, J. Tejada, R.F. Ziolo, A.M. Testa, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1487.

II. EXPERIMENTACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.1 Preparación de las muestras de ferrita MFe_2O_4 ($M^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$)

II.1.1 Partículas obtenidas por el método cerámico

El procedimiento consiste en homogeneizar mediante molienda una mezcla estequiométrica de nitratos de Fe^{3+} y M^{2+} , con 5 % molar en exceso en el caso de nitrato de Zn, y posterior tratamiento térmico a 950 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Durante el tratamiento térmico tiene lugar la descomposición de los nitratos y la formación de la ferrita según el siguiente esquema de reacción:



Las muestras obtenidas que corresponden a $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ se han denominado ZnC, CoC y NiC respectivamente.

II.1.2 Preparación por los métodos solvothermal y solvothermal asistido por microondas

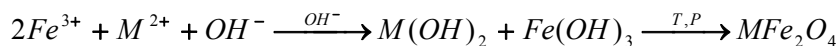
Método solvothermal

La síntesis solvothermal es un método de “química suave” que permite la preparación de sólidos que por otros métodos se requiere altas temperaturas y largos tiempos de reacción. En condiciones solvotermales la reactividad está favorecida ya que la solubilidad de muchos sólidos aumenta considerablemente a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente y presiones superiores a 1 atmósfera. A partir de disoluciones de precursores y generalmente en medio alcalino en el caso de óxidos, la cristalización del producto tiene lugar por un mecanismo de nucleación y crecimiento homogéneos.¹ La mezcla de reacción se calienta en un autoclave a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente generándose una presión mayor a la ambiente. Esta presión se conoce como presión autógena y se puede determinar mediante la ecuación:

$$P = \left(\frac{RT}{V_m - b} \right) - \left[\left(\frac{a}{V_m^2} \right) + 2bV_m - b^2 \right] \quad (II.1)$$

en la que a y b son constantes, V_m es el volumen molar y R es la constante universal de los gases ideales (8.314472 J/mol·K).

La formación de la ferrita MFe_2O_4 a partir de los precursores en disolución tiene lugar según el siguiente esquema de reacción:



La modificación de los parámetros de síntesis tales como la concentración de los precursores y del agente precipitante, la temperatura y el tiempo de reacción permite obtener partículas con distinto tamaño, forma y distribución catiónica.

Para sintetizar las nanopartículas de ferrita, se prepararon disoluciones conteniendo cantidades estequiométricas de los nitratos de Fe^{3+} y M^{2+} a las que se añadió una disolución de KOH hasta alcanzar $pH \geq 11$. En cada caso, la mezcla de hidróxidos se transfirió a un autoclave de Teflón que se introduce en una carcasa de acero y se trató en condiciones solvotermales a diferentes temperaturas. El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente.² Con el fin de obtener partículas con distinta forma, tamaño y distribución catiónica, se han empleado distintas condiciones de síntesis. Como disolventes se han utilizado agua, etilenglicol (p.eb = 198 °C), glicerol (p.eb = 290 °C) y etanol (p.eb = 78 °C). Se ha utilizado una concentración de precursores de 10^{-5} y 10^{-4} mol/mL y concentración de KOH entre 0.5 y 6.0 M. La temperatura se varió entre 160 y 220 °C y el tiempo de reacción entre 2 y 288 h.

En los casos en los que la temperatura empleada es inferior al punto de ebullición del disolvente, la presión generada en el interior del autoclave se debe al agua utilizada en la disolución de KOH. En estos casos, el papel del disolvente es el de controlar el tamaño y morfología de las partículas. Cuando la temperatura empleada es superior al punto de ebullición del disolvente, este también contribuye a la presión autógena.

Las condiciones de síntesis se recogen en la Tabla II.1 (muestras de $ZnFe_2O_4$), Tabla II.2 (muestras de $CoFe_2O_4$) y Tabla II.3 (muestras de $NiFe_2O_4$). En la nomenclatura de las muestras se indica el catión formador de la ferrita, el disolvente empleado y el tamaño medio de partícula. Además, en algunas muestras se añade “am” haciendo referencia a su carácter “amorfo”, “h” si presenta una distribución de tamaño heterogénea y la letra “c” delante del tamaño de partícula cuando se ha empleado una concentración de precursores 10^{-4} mol/mL en las muestras preparadas con glicerol y etilenglicol. Además, las muestras preparadas empleando el mismo disolvente y que presentan igual tamaño de partícula, se han diferenciado añadiendo al nombre la letra a, b, c, d.

Tabla II.1. Condiciones de síntesis para la obtención de las muestras de ZnFe_2O_4 .

Muestra	Disolvente	[nitratos] (mol/mL)	[KOH] (M)	T (°C)	t (h)
ZnEt7	etanol	10^{-5}	0.5	200	64
ZnEt9	etanol	10^{-5}	0.5	200	168
ZnA5	agua	10^{-4}	2.0	160	2
ZnA6	agua	10^{-4}	2.0	160	5
ZnA7	agua	10^{-4}	2.0	160	15
ZnA8	agua	10^{-4}	2.0	160	120
ZnGli _{am} a	glicerol	10^{-4}	2.0	160	2
ZnGli _{am} b	glicerol	10^{-5}	0.5	160	2
ZnGli _c 4	glicerol	10^{-4}	2.0	160	168
ZnGli5	glicerol	10^{-5}	0.5	200	24
ZnEG _c 4	etilenglicol	10^{-4}	2.0	160	2
ZnEG _c 5	etilenglicol	10^{-4}	0.5	160	2
ZnEG _c 10	etilenglicol	10^{-4}	2.0	160	168
ZnEG _{am} a	etilenglicol	10^{-5}	2.0	160	2
ZnEG _{am} b	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	2
ZnEG2	etilenglicol	10^{-5}	0.5	160	2
ZnEG5	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	2
ZnEG8	etilenglicol	10^{-5}	2.0	160	168
ZnEG10	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	168
ZnEG11a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	160	24
ZnEG11b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	172
ZnEG12	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	24
ZnEG13a	etilenglicol	10^{-5}	0.2	205	168
ZnEG13b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	13
ZnEG14a	etilenglicol	10^{-5}	0.2	205	336
ZnEG14b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	160	168
ZnEG14c	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	28
ZnEG15a	etilenglicol	$5 \cdot 10^{-5}$	0.2	205	650
ZnEG15b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	48
ZnEG16	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	168
ZnEG17	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	216
ZnEG18	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	120
ZnEG19	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	288

Tabla II.2. Condiciones de síntesis para la obtención de las muestras de CoFe_2O_4 .

Muestra	Disolvente	[nitratos] (mol/mL)	[KOH] (M)	T (°C)	t (h)
CoA11	agua	10^{-4}	2.0	180	5
CoA12	agua	10^{-5}	2.0	200	70
CoA15	agua	10^{-5}	0.5	200	19
CoA16	agua	10^{-5}	2.0	200	168
CoEG2	etilenglicol	10^{-5}	0.5	180	2
CoEG3a	etilenglicol	10^{-5}	2.0	160	3
CoEG3b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	160	18
CoEG3c	etilenglicol	10^{-5}	2.0	180	3
CoEG3d	etilenglicol	10^{-5}	6.0	160	18
CoEG4a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	160	18
CoEG4b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	180	12
CoEG5	etilenglicol	10^{-5}	0.5	180	24
CoEG6a	etilenglicol	10^{-5}	2.0	180	24
CoEG6b	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	18
CoEG7a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	165	18
CoEG7b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	48
CoEG7c	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	18
CoEG8a	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	48
CoEG8b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	72
CoEG8c	etilenglicol	10^{-5}	2.0	220	12
CoEG9a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	170	20
CoEG9b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	18
CoEG9c	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	12
CoEG9d	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	168
CoEG10	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	48
CoEG11	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	168

Tabla II.3 Condiciones de síntesis para la obtención de las muestras de NiFe_2O_4 .

Muestra	disolvente	[nitratos] (mol/mL)	[KOH] (M)	T (°C)	t (h)
NiA _c h	agua	10^{-4}	2.0	180	3
NiA12	agua	10^{-5}	0.5	180	3
NiEG _c 6	etilenglicol	10^{-4}	2.0	180	2
NiEG2a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	160	2
NiEG2b	etilenglicol	10^{-5}	0.5	180	3
NiEG3a	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	3
NiEG3b	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	3
NiEG4	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	12
NiEG5	etilenglicol	10^{-5}	6.0	200	48
NiEG6a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	180	24
NiEG6b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	12
NiEG7a	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	48
NiEG7b	etilenglicol	10^{-5}	2.0	200	48
NiEG9	etilenglicol	10^{-5}	0.5	220	48
NiEG12	etilenglicol	10^{-5}	0.5	200	92

Nanopartículas obtenidas por el método solvothermal asistido por microondas.

El empleo de microondas en el método solvothermal produce un calentamiento rápido de la mezcla de reacción. Como consecuencia, la obtención de partículas es casi inmediata y la distribución de tamaños suele ser estrecha.¹

La preparación de las nanopartículas se ha realizado en un reactor ETHOS 1 de Milestone que opera a 1000 W y que está equipado con sondas de temperatura y presión para controlar la síntesis.³ Cantidades estequiométricas de los nitratos de Fe^{3+} y M^{2+} se disuelven en etilenglicol con una concentración 10^{-5} mol/mL y se añade KOH hasta pH = 11. La mezcla de hidróxidos se transfiere al autoclave y se trata a 200 °C (velocidad de calentamiento de 10 °C/min) durante diferentes periodos de tiempo. En cada caso, el sólido obtenido se separa por filtración y se lava con agua destilada.

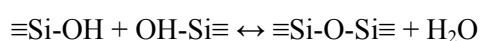
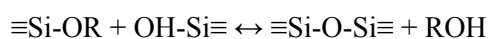
Las condiciones de síntesis de las muestras de ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 se recogen en la Tabla II.4

Tabla II.4 Condiciones de síntesis para la obtención de las muestras de ferrita mediante síntesis solvothermal asistida por microondas.

Muestra	[KOH] (M)	T (°C)	t (h)
ZnEG12MW	0.5	200	1.0
ZnEG14MW	0.5	200	3.0
CoEG6MW	0.5	200	0.5
NiEG2MW	0.5	200	0.5
NiEG4MW	2.0	200	2.0

II.1.3 Nanopartículas de ferrita embebidas en una matriz amorfa de sílice.

Se han preparado nanocomposites con una relación en peso ferrita/sílice de 30/70. Para ello, se disuelven en etanol cantidades estequiométricas de los nitratos de Fe^{3+} y M^{2+} y se adicionan de forma consecutiva el precursor de sílice tetraetilortosilicato (TEOS), y agua destilada en relación molar TEOS/EtOH/ H_2O 1:4:11.67.⁴ Mediante la hidrólisis y condensación del precursor de sílice se forman enlaces Si-OH y Si-O-Si:¹



Estas unidades polimerizan y después de un período de gelificación de 4 días a 25 °C, se obtiene la red de sílice en la que están dispersos los nitratos precursores de la ferrita. Diferentes porciones del gel se someten a tratamiento térmico a diferentes temperaturas (velocidad de calentamiento de 10 °C/min) y tiempos. Después del tratamiento térmico el sólido obtenido se enfría fuera del horno.⁴ Las condiciones de obtención de las muestras se recogen en la Tabla II.5.

Las muestras se han denominado siguiendo la nomenclatura: catión-M-nm donde M hace referencia a la matriz y nm es el tamaño de partícula.

Tabla II.5 Condiciones de síntesis para la obtención de las muestras MFe_2O_4/SiO_2 .

Muestra	T (°C)	t (h)	Muestra	T (°C)	t (h)	Muestra	T (°C)	t (h)
ZnM3	600	12	CoM2	600	12	NiM4	700	6
ZnM6	700	12	CoM5	700	12	NiM5	700	12
ZnM7	800	12	CoM7a	800	12	NiM7	800	12
ZnM11	900	12	CoM7b	850	18	NiM9	900	12
ZnM14	950	15	CoM8	900	12	NiM12	1000	48
ZnM17	985	15	CoM10	950	18	NiM14	1000	96
ZnM20	1000	48	CoM12	1000	48	NiM17	1000	120
			CoM17	1000	96			

II.1.4 Nanopartículas de ferrita encapsuladas en matrices porosas cristalinas

Para la obtención de estos nanocomposites se han utilizado dos materiales estructurales con un tamaño de poro adecuado para albergar partículas nanométricas en su interior: el mineral sepiolita y faujasita sintética.

En ambos casos, en la estructura anfitrión se infiltra una mezcla estequiométrica de sales de los metales formadores de la ferrita, fundida o en disolución. Para ello, la matriz se desgasifica en condiciones adecuadas y después de la infiltración, se lava con un disolvente de dimensiones moleculares que le impidan penetrar en los poros de la matriz y expulsar los precursores infiltrados. El sólido se mantiene a continuación un tiempo determinado en atmósfera de amoníaco con el fin de obtener los hidróxidos precursores de la ferrita, y se trata en condiciones solvotermales para obtener las nanopartículas de ferrita encapsuladas en los poros estructurales de la matriz.⁵

Preparación de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ encapsuladas en fibras de sepiolita natural.

Las fibras de sepiolita con nombre comercial Pangel (muestra S) fueron proporcionadas por la Compañía TOLSA. La curva ATG correspondiente a la sepiolita (Figura II.1) muestra una pérdida de peso de aproximadamente el 10 % a temperaturas inferiores a 100

°C, que de acuerdo con la bibliografía,⁶ corresponde a la eliminación de agua zeolítica. Entre 100 y 350 °C aproximadamente, tiene lugar una pérdida de peso del orden del 6 % que corresponde a la eliminación de agua coordinada, y entre 350 y 600 °C ocurre la deshidroxilación del material que produce el giro de los bloques que forman la estructura. Como se indica en trabajos previos,⁷ este proceso es reversible si la deshidratación se realiza a una temperatura inferior a 400 °C y la estructura se puede recuperar por rehidratación. De acuerdo con la curva ATG (Figura II.1), dos porciones de este material se deshidrataron a 200 °C durante 12 h (muestra S200) y a 350 °C durante 5 h (muestra S350).

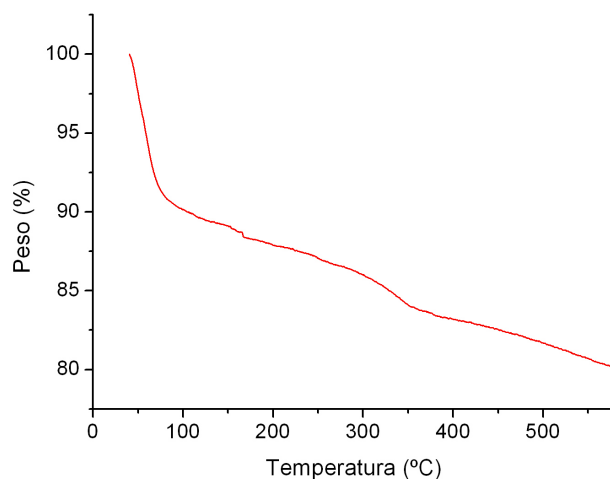


Figura II.1. Curva de ATG para una muestra de sepiolita.

A una porción (0,15 g) de la muestra S350 se añaden 8 mL de una mezcla estequiométrica de los nitratos de Fe^{3+} y Zn^{2+} fundidos y la suspensión se mantiene a temperatura ambiente y sin agitación durante 12 h para permitir la infiltración del fundido en los canales de la sepiolita. El sólido marrón obtenido se separa por filtración, se lava con etanol y se mantiene en atmósfera de amoníaco durante 7 h. Transcurrido este tiempo, el sólido se transfiere a un autoclave con un tercio de su volumen de etilenglicol y se trata a 160 °C durante 18 h. La muestra obtenida se denominó SZn. Porciones de las muestras S200 y S350 se sometieron al mismo tratamiento solvotermal que el que se utilizó para preparar la muestra SZn pero sin infiltrar los precursores de la ferrita y se denominaron S200s y S350s respectivamente.⁵

Preparación de nanopartículas de ZnFe_2O_4 encapsuladas en cristales de faujasita sintética.

El gel precursor de la zeolita se preparó con una relación molar $10 \text{ SiO}_2:2.3 \text{ Al}_2\text{O}_3:5.5 (\text{TMA})_2\text{O}:0.06 \text{ Na}_2\text{O}:570 \text{ H}_2\text{O}$.⁸ A una disolución de hidróxido de tetrametilamonio preparada con aproximadamente el 25% del agua destilada total, se añadió otra de isopropóxido de aluminio que se preparó con el resto del agua disponible. Después de una hora de agitación, se añadieron de forma consecutiva dos suspensiones de sílice, LUDOX[®] HS40 y LUDOX[®] AS40. La mezcla resultante se agitó durante 1 h y se dejó envejecer a 25 °C durante 10 días.⁸ El gel obtenido se transfirió a un autoclave y se trató en condiciones hidrotermales a 100 °C durante 7 días. El producto blanco se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. La muestra obtenida se trató a vacío ($\approx 10^{-4}$ torr) aumentando gradualmente la temperatura (1 °C/h) desde 20 °C a 167 °C. Cada 10 °C, la faujasita se mantuvo a esa temperatura durante 24 h.⁵ La muestra obtenida tras la desgasificación se llamó F.

Para obtener las nanopartículas de ferrita encapsuladas en faujasita, 0.15 g de la zeolita desgasificada y desaminada (muestra F) se añadieron a 8 mL de una disolución de ZnCl_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.165 M con relación molar Zn:Fe 1:2. Transcurridos 20 minutos, el sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se mantuvo en atmósfera de amoníaco durante 2 h. A continuación, se transfirió a un autoclave con un tercio de su volumen de etilenglicol y se trató a 100 °C durante 20 h. El sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se dejó secar a temperatura ambiente. La muestra obtenida se denominó FZn

Se preparó también la muestra que se denominó Fs en condiciones similares a la muestra FZn. A 0.15 g de faujasita (muestra F) se añadieron a 8 mL de una solución de HCl de pH = 5 (similar al pH de la disolución de las sales utilizada para preparar la muestra FZn). Después de 20 minutos, el sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se mantuvo en atmósfera de amoníaco durante 2 h. El sólido blanco se transfirió a un autoclave con un tercio de su volumen de etilenglicol y se trató a 100 °C durante 20 h.

II.2 Técnicas de caracterización

II.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización de las fases se realizó mediante difracción de rayos X de polvo. Se empleó un difractómetro Siemens D5000 (25 mW, 35 kV) con radiación Cu K α ($\lambda = 1.54$ Å).

El tamaño de partícula de las muestras fue estimado aplicando la fórmula de Scherrer (II.2) a la reflexión (311):⁹

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

D es el tamaño de partícula, K es una constante que suele tomar el valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación empleada y β es el ancho a mitad de altura del máximo de difracción correspondiente a un ángulo 2θ .

La intensidad de los máximos de difracción correspondientes a las familias de planos hkl depende del factor de estructura que depende del número de átomos que forman el plano, del poder difusor de esos átomos en función de su envolvente electrónica y de su posición en la celda unidad. En el caso de las ferritas espinela,¹⁰ la relación de intensidades de los máximos de difracción (220) y (400) aporta información útil, aunque limitada, para evaluar el grado de inversión ya que los factores de estructura de los átomos M^{2+} y Fe^{3+} que forman los distintos planos cristalográficos son muy similares y la relación de intensidades a penas se ve afectada.

II.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido/transmisión (STEM)

La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio JEOL-2000FX que trabaja a 200 KV. En el caso de las muestras de nanopartículas encapsuladas, ferrita/matriz cristalina, se obtuvieron además imágenes en modo STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy, High-Angle Annular Dark Field) utilizando un microscopio JEOL-3000F que opera a 300 KV y que ofrece la posibilidad de diferenciar las partículas de la matriz ya que este tipo de imágenes presentan un contraste directamente proporcional al número atómico Z y además están libres de contraste de difracción.¹¹ Para su observación, las

muestras se suspendieron en n-butanol y unas gotas de suspensión se depositaron en una rejilla de cobre recubierta de una película perforada de carbón. Para evitar la agregación de las nanopartículas, la suspensión se mantuvo 15 minutos en agitación con ultrasonidos antes de ser depositada en la rejilla.

II.2.3 Adsorción de N₂

En el caso de las muestras de nanopartículas encapsuladas, se realizó una caracterización de la textura de la matriz antes y después de encapsular la ferrita mediante adsorción de N₂ a 77 K. Se empleó un analizador de área superficial ASAP 2020 de Micromeritics y antes de realizar las medidas de adsorción, las muestras se desgasficaron a 110 °C y $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Torr durante 2 h. El área superficial (ec. II.3) se calculó mediante la ecuación BET (II.2) en la que V es el volumen de N₂ adsorbido a la presión de equilibrio p ,

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.3})$$

$$S_{BET} = \frac{V_m N_{av} a_m}{22414} \cdot 10^{-20} \quad (\text{II.4})$$

V_m (cm³/g) es el volumen de una monocapa adsorbida, p_0 la presión de saturación a la temperatura de la experiencia, c una constante relacionada con la entalpía de adsorción, N_{av} el número de Avogadro y a_m (Å²) es el área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida (16.2 Å²).

La superficie externa y volumen de microporos se determinó mediante la curva-t obtenida a partir la ecuación de Harkins y Jura.¹² La distribución de tamaños de mesoporos se calculó en todos los casos mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) suponiendo un modelo de poros cilíndricos¹³ y las distribuciones de diámetros de microporos se calcularon mediante la ecuación de Horvath-Kawazoe utilizando también un modelo de poros cilíndricos.^{14,15}

II.2.4 Espectroscopía Mössbauer

Esta técnica espectroscópica se basa en la emisión y absorción resonante de rayos gamma en sólidos y es de las más sensibles debido a la alta energía y a los extremadamente estrechos anchos de línea de los rayos gamma. La radiación gamma se produce a partir de una fuente de ^{57}Co metaestable que por decaimiento pasa a ^{57}Fe metaestable (Figura II.2).

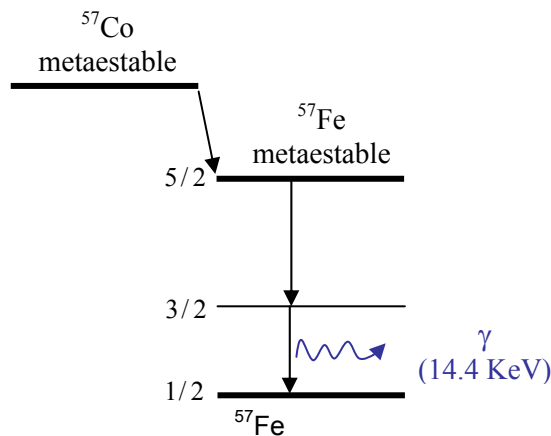


Figura II.2. Radiación gamma obtenida de una fuente de ^{57}Co metaestable

Para que exista efecto Mössbauer, debe haber absorción resonante de la radiación γ por lo que es imprescindible que no haya retroceso por parte del átomo emisor o absorbente que conlleve pérdida de parte de la energía de la radiación. Esta energía de retroceso es inversamente proporcional a la masa del cuerpo absorbente (o emisor) como indica la ecuación II.4

$$E_R = \frac{E\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.5})$$

$E\gamma$ es la energía de la radiación γ , M es la masa del cuerpo que absorbe o emite y c es la velocidad de la luz.

En un sólido, al formar los núcleos parte de una red, la red en su conjunto experimenta un retroceso pero de muy baja energía porque M es grande (masa de toda la red). Puede ocurrir sin embargo, que parte de la radiación γ sea tomada (o suministrada) por vibraciones de la red (fonones). Pero el efecto Mössbauer ocurre porque existe una

probabilidad finita de que haya un decaimiento que no involucre fonones, en el que toda la red cristalina actúa como un cuerpo en retroceso pero con una energía asociada muy pequeña. La absorción resonante nuclear se puede romper por la interacción del átomo con su entorno (interacciones hiperfinas), pero se puede restablecer modulando la energía de los fotones γ por efecto Doppler, es decir, moviendo la fuente a una determinada velocidad ($1 \text{ mm/s} = 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$). Las interacciones hiperfinas fundamentales son tres:

- **Interacción monopolar eléctrica:** es la interacción de Coulomb entre la carga nuclear y la distribución de las cargas electrónicas que penetran en el núcleo (normalmente electrones s). Como no depende del momento angular del núcleo, no produce desdoblamiento alguno de los niveles nucleares, sino sólo un desplazamiento de los mismos (Figura II.3). La velocidad Doppler que hay que comunicar a la fuente para compensar dicho desplazamiento se denomina desplazamiento isomérico. El cambio en la densidad de electrones s se puede producir bien porque varíe el número de electrones s, o bien porque haya una modificación respecto a los electrones d que apantallan la carga electrónica de los s.

- **Interacción cuadrupolar eléctrica:** es la interacción del momento cuadrupolar nuclear (distribución de carga nuclear asimétrica para núcleos con espín nuclear $I > 1/2$) con el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo. Rompe la degeneración $2I+1$ de los niveles nucleares generando un desdoblamiento cuadrupolar (Figura II.3). Permite distinguir entre Fe^{3+} ($3d^5$, alto espín) cuya distribución de cargas es esférica y Fe^{2+} ($3d^6$) que presenta una distribución asimétrica.

- **Interacciones magnéticas:** los núcleos con $I \neq 0$ poseen momento magnético y pueden interaccionar con un campo magnético externo o interno producto de tres efectos de los electrones que lo rodean: su movimiento orbital, la interacción magnética dipolar (la más intensa) y el “campo de contacto” debida a los electrones s. El campo magnético rompe la degeneración de los niveles nucleares y desdobra cada nivel en $2I+1$ subniveles (efecto Zeeman nuclear) (Figura II.3). Las transiciones permitidas cumplen $\Delta m_I = 0, \pm 1$ y $\Delta I = 1$.

Los parámetros hiperfinos (parámetros Mössbauer) que ofrecen información útil son:

- Desplazamiento isomérico: relacionado con el estado de oxidación y la coordinación.
- Desdoblamiento cuadrupolar: estado de oxidación, coordinación, distorsión de la red

- Campo magnético hiperfino: estructura magnética, temperatura de orden.

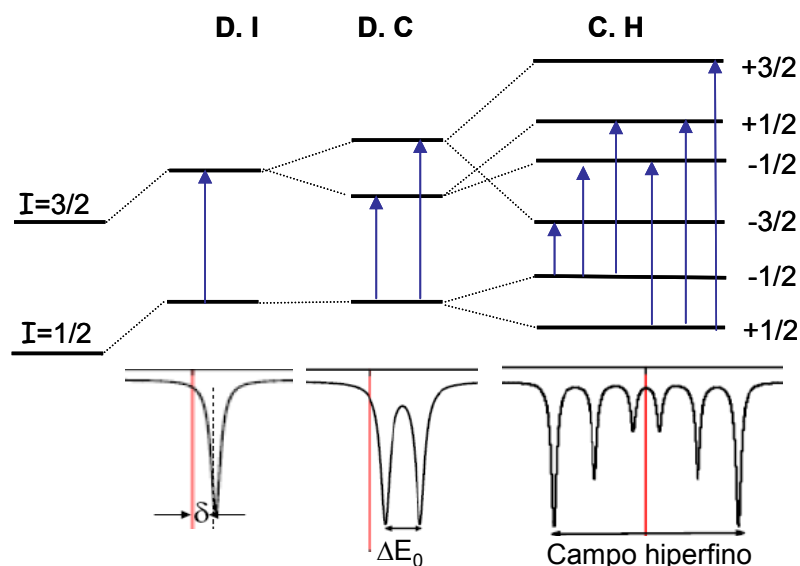


Figura II.3. Variación energética en los distintos niveles para el caso del Fe. D.I es el desplazamiento isomérico; D.C el desdoblamiento cuadrupolar y C.H el campo hiperfino

La realización de espectros Mössbauer bajo campo aplicado permite en el caso de los compuestos MFe_2O_4 determinar la proporción de Fe^{3+} en las distintas subredes magnéticas de sentido opuesto si el campo aplicado consigue alinear los momentos paralelos a el. La subred mayoritaria se alinea en el mismo sentido que el campo externo \vec{H} , y el campo hiperfino visto por el núcleo es de sentido opuesto a la magnetización. Entonces, el campo efectivo visto por el núcleo, que es la suma vectorial del campo hiperfino y del campo aplicado, será mayor en el caso de la subred de menor momento y menor para la subred de mayor momento (Figura II.4).¹⁶ Debido a que los dos subespectros tienen campos efectivos muy diferentes, dejan de estar solapados y el espectro experimental puede ajustarse a dos subespectros a los que se puede asignar porcentajes precisos para cada uno. La relación entre los porcentajes de ambos

subespectros $\frac{minoritario}{mayoritario} = \alpha$ permite obtener el grado de inversión de la estructura espinela a partir de:

$$x = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad (\text{ec. II.6})$$

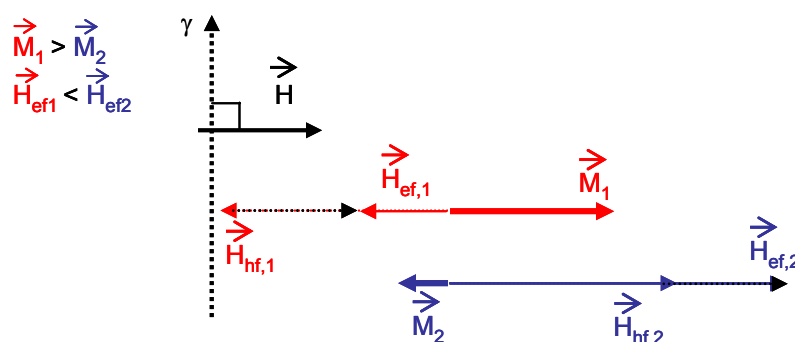


Figura II.4. Representación de los momentos de cada subred de sentidos opuestos, y del campo efectivo experimentado por un núcleo: $\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{hf} + \vec{H}$

Además, se puede saber si los campos hiperfinos correspondientes a cada subred magnética se encuentran en un cierto ángulo con respecto al campo aplicado. En el caso de que el ángulo es nulo, el campo efectivo de la subred minoritaria debe ser igual al campo hiperfino obtenido del espectro sin campo más el campo aplicado (7 T) y menos el campo aplicado (7 T) en el caso del campo hiperfino correspondiente a la subred mayoritaria. Además, la relación de las intensidades $A_{2,5}/A_{3,4}$ debe ser próxima a 4 en el espectro realizado con campo aplicado perpendicular a los rayos γ .¹⁷

Las medidas de espectroscopía Mössbauer se realizaron en el Commissariat à l'énergie atomique (CEA), Saclay, París. Se empleó una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh y se registraron espectros en el rango de temperatura de 1.4 a 50 K. En el caso de los espectros recogidos bajo campo, se aplicó un campo de 7 T perpendicular a los rayos γ y se registraron a 4.2 K

II.2.5 Difracción de neutrones

Los neutrones al no poseer carga, no son dispersados por la envolvente electrónica de los átomos, por lo que son mucho más penetrantes que los rayos X y son dispersados por los núcleos atómicos. Esto permite que átomos con envolvente electrónica muy similar, que no se muestran diferentes a los rayos X, se puedan diferenciar mediante difracción de neutrones ya que los núcleos presentan factores de difusión de la radiación neutrónica muy distintos. Las ferritas objeto de este estudio son un ejemplo clásico, ya que se pueden diferenciar los átomos de Fe, Zn, Co y Ni siendo esto imprescindible para evaluar el grado de inversión de las diferentes muestras.

Las medidas de difracción de neutrones se realizaron en el Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble, empleando el difractómetro de polvo D2B que está colocado en el interior de la cámara del reactor lo que le dota de un alto flujo de neutrones. Además, el ángulo formado por el haz difractado por el monocromador con la dirección del haz de neutrones incidente, llamado ángulo de retroceso, es muy grande: 135° , por lo que proporciona una gran selectividad de las longitudes de onda reflejadas. Estas características hacen que el equipo sea de alta resolución. Los diagramas de difracción se obtuvieron con una longitud de onda de 1.594 \AA en el rango angular de 10° a 180° en 2θ y a temperatura ambiente. El refinamiento de los difractogramas se realizó por el método Rietveld empleando el programa FullProf.¹⁸ Los máximos de difracción se ajustaron a una función Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt fijando los parámetros de perfil V y W a los valores de resolución instrumental del equipo D2B, y refinando la U y las funciones armónicas cúbicas (K_{00} , K_{41} , K_{61} and K_{81}) para tener en cuenta el ensanchamiento por el tamaño tipo Lorentziano para la clase de Laue $m3m$. El fondo se determinó mediante una función polinomial y los parámetros térmicos se describieron como un factor global de Debye-Waller.¹⁹

II.2.6 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAFS)

El proceso físico básico consiste en la excitación por efecto fotoeléctrico de electrones atómicos de los niveles profundos por absorción de un fotón de rayos X. El hueco creado en ese nivel puede ser ocupado por electrones de niveles superiores produciéndose fluorescencia (si pertenecen a las capas L o M) o efecto Auger en el que un electrón decae

y un segundo electrón es emitido al continuo. Para bajas energías de rayos X, como las empleadas en este trabajo, el efecto predominante es el Auger que supone un modo de medida de transmisión en el que la relación entre la intensidad recibida y la de salida cumple la ley de Beer $I=I_0e^{-\mu t}$ con $\mu \approx \rho Z^4 / AE^3$ t es el espesor de la muestra, μ es el coeficiente de absorción que representa la probabilidad de absorción del fotón de rayos X, ρ es la densidad de la muestra, Z el nº atómico, A el número másico y E la energía.

En un espectro de absorción de rayos X se registra la variación de μ con la energía del fotón de rayos X ($\mu(E)$) y se diferencian dos zonas, la zona XANES (X ray Absorption Near Edge Structure) que corresponde al máximo de absorción, y la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) que es la región del espectro en la que se producen ciertas modulaciones debidas a las interacciones entre las ondas de ida y venida del fotón emitido por el átomo que absorbe al chocar con los átomos vecinos.

La ecuación EXAFS proporciona por tanto información sobre los átomos vecinos al que absorbe y viene descrita por la ecuación:

:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (\text{II.7})$$

en la que $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción medido, $\mu_0(E)$ es una función de fondo que representa la absorción de un solo átomo y $\Delta\mu_0$ es el salto medido en la absorción $\mu(E)$ en el umbral de energía E_0 .

La parte EXAFS del espectro se entiende mejor si se considera sólo el carácter de onda del fotoelectrón, por lo que en vez de hablar en términos de energía (eV), se considera $K(\text{\AA}^{-1})$. La ecuación de EXAFS se escribe entonces como:

$$\chi(\kappa) = \sum_j \frac{N_j f_j(\kappa) e^{-2\kappa^2 \sigma_j^2}}{\kappa R_j^2} \sin[2\kappa R_j + \delta_j(\kappa)] \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{II.8})$$

$\chi(\kappa)$ es la función de onda, m es la masa del electrón, E_0 es la energía de absorción del borde y \hbar es la constante de Planck. Si se conoce el factor de scattering del átomo vecino ($f(\kappa)$) y el desplazamiento de fase (phase-shift) ($\delta(\kappa)$), mediante la ecuación se puede

obtener información sobre el número de vecinos del átomo que absorbe (N), la distancia a sus átomos vecinos (R) y el desorden a una distancia vecina (σ). Para amplificar las oscilaciones EXAFS, κ normalmente se eleva a la tercera potencia (κ^3) y se estudia su transformada de Fourier..

Se realizaron medidas de espectroscopía XAFS en los bordes del Fe, Zn, Co y Ni en la línea española (SpLine) del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble. Los espectros se recogieron en modo de transmisión usando dos cámaras de gas ionizante de N_2 y Ar para detectar el haz entrante y transmitido respectivamente. El tratamiento de datos y la normalización de los espectros de los bordes, se realizaron empleando el software ATHENA²⁰ y los análisis de la parte EXAFS se hicieron con el programa VIPER.²¹

II.2.7 Medidas magnéticas.

Las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización se han realizado en un magnetómetro “SQUID Quantum Design” instalado en el CAI de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. En las medidas de susceptibilidad magnética ZFC (zero field cooling) la muestra se enfrió en ausencia de campo y en las de susceptibilidad FC (field cooling) se enfrió hasta 5 K a distintos campos. Posteriormente se midió la magnetización frente a la temperatura entre 2 y 700 K a diferentes campos. En todos los materiales se han determinado los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas con el fin de evaluar los parámetros magnéticos, campo coercitivo (H_C) y momento a la saturación (M_S), y su evolución con la temperatura. En algunos materiales se ha hecho un estudio preliminar del comportamiento magnético a temperaturas por encima de la ambiente. Para ello se ha puesto a punto durante la realización de este trabajo un dispositivo que incluye un horno tubular que permite realizar las medidas hasta 700 K y un sistema para el transporte de la muestra. El sistema de transporte está formado por una barra metálica soldada a un tubo capilar de cuarzo por el que se desliza un hilo de platino en cuyo extremo se acopla el portamuestras.

II.3 Bibliografía

- [1] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893.
- [2] R. Saez-Puche, M.J. Torralvo-Fernandez, V. Blanco-Gutierrez, R. Gomez, V. Marquina, M.L. Marquina, J.L. Perez-Mazariego, R. Ridaura, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47 (2008) 133.
- [3] V. Sreeja, P.A. Joy, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 1570.
- [4] V. Blanco-Gutierrez, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 1789.
- [5] V. Blanco-Gutierrez, E. Urones-Garrote, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6130.
- [6] Y. Grillet, J.M. Cases, M. Francois, J. Rouquerol, J.E. Poirier, *Clays and Clay Minerals*. 36 (1988) 233.
- [7] R. Ruiz, C. Pesquera, I. Benito, F. Gonzalez, *Thermochim. Acta*, 279 (1996) 103.
- [8] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, T. Okubo, *Microp. Mesop. Mater.*, 89 (2006) 227.
- [9] A.L. Patterson, *Phys. Rev.*, 56 (1939) 978.
- [10] A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Masson et Cie, 1966.
- [11] P. Nellist, Scanning transmission electron microscopy, In: *Hawkes PW, Spence JCH, editors. Science of Microscopy*, vol. 1.2007
- [12] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1366.
- [13] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [14] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, 16 (1983) 470.
- [15] S.U. Rege, R.T. Yang, *AIChE J.*, 46 (2000) 734.
- [16] A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 3370.
- [17] J.F. Hocheplied, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 905.
- [18] <http://www.ill.eu/sites/fullprof>.
- [19] M. Järvinen, *J. Appl. Cryst.*, 26 (1993) 525.
- [20] B. Ravel, M. Newville, *J. Synch. Rad.*, 12 (2005) 537.
- [21] K.V. Klementev, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34 (2001) 209.

III. NANOPARTÍCULAS DE MFe_2O_4 (M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}): CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

III.1 Caracterización mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión

Nanopartículas de ZnFe_2O_4

En la Figura III.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la muestra de ZnFe_2O_4 obtenida por el método cerámico (a), las obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas (b) y las obtenidas por el método solvotermal tradicional con distintos disolventes: etanol (c), agua (d), glicerol (e) y etilenglicol (f). Las condiciones de síntesis para cada muestra se indican en la Tabla II.1. En la Figura III.2 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por el método solvotermal tradicional empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-5} mol/ml y distintas concentraciones de agente precipitante (KOH 0.2 M (a), 0.5 M (b-d), 2.0 M (e) y 6.0 M (f)).

En la Figura III.3 se muestran imágenes TEM correspondientes a las muestras de ZnFe_2O_4 obtenidas por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b y c) y por el método solvotermal empleando agua (d-g), glicerol (h-j) y etanol (k, l) como disolvente. En las Figuras III.4-III.6 se recogen imágenes TEM correspondientes a muestras obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente y diferentes condiciones de síntesis (Tabla II.1).

Los diagramas de difracción indican que todas las muestras cristalizan con estructura tipo espinela con la excepción de las muestras $\text{ZnGli}_{\text{am}}\text{a}$, $\text{ZnGli}_{\text{am}}\text{b}$, $\text{ZnEG}_{\text{am}}\text{a}$ y $\text{ZnEG}_{\text{am}}\text{b}$ (Figura III.1(e), y Figura III.2(e y f)) que muestran diagramas de difracción característicos de sólidos poco cristalinos. Los índices hkl se han asignado a los máximos de difracción de los diagramas de la Figura III.1(a, d) y Figura III.2(a, d). En los diagramas de difracción no se observan fases secundarias excepto en el diagrama correspondiente a la muestra ZnEG_{10} (Figura III.2f) que presenta reflexiones que se pueden asignar a los óxidos Fe_2O_3 y ZnO . En todos los casos, excepto en la muestra ZnC (Figura III.1a), los máximos de difracción son anchos de acuerdo con el tamaño nanométrico de las partículas. Se ha estimado el tamaño de dominio cristalográfico mediante la fórmula Scherrer (ec. II.1) a partir del ancho de la reflexión (311) que aparece a 35.4° (2θ). Se ha estimado también el valor medio de tamaño de partícula (dimensión

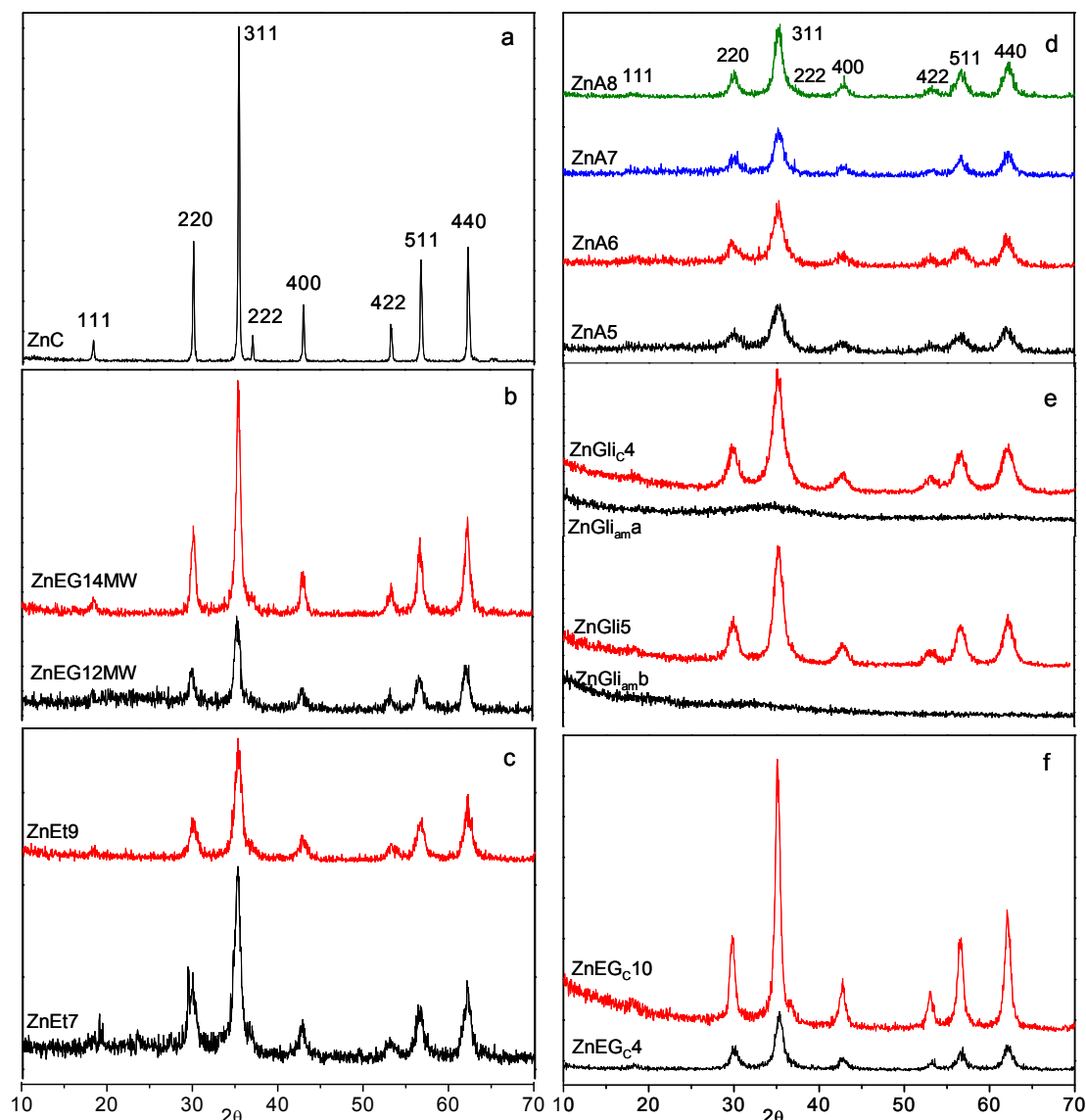


Figura III.1. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b) y el método solvotermal empleando etanol (c), agua (d), glicerol (e) y etilenglicol (f) como disolvente.

mayor) a partir de las imágenes TEM midiendo alrededor de 100 partículas de cada muestra. Para las muestras con un tamaño de partícula de 4, 7, 11 y 19 nm, se muestra de forma esquemática las distribuciones de tamaño junto con las imágenes TEM. Los resultados obtenidos se recogen en al Tabla III.1

En general los valores D_{RX} y D_{TEM} son concordantes. Además, como se puede observar en la Figura III.3a, la muestra obtenida por el método cerámico está formada por partículas

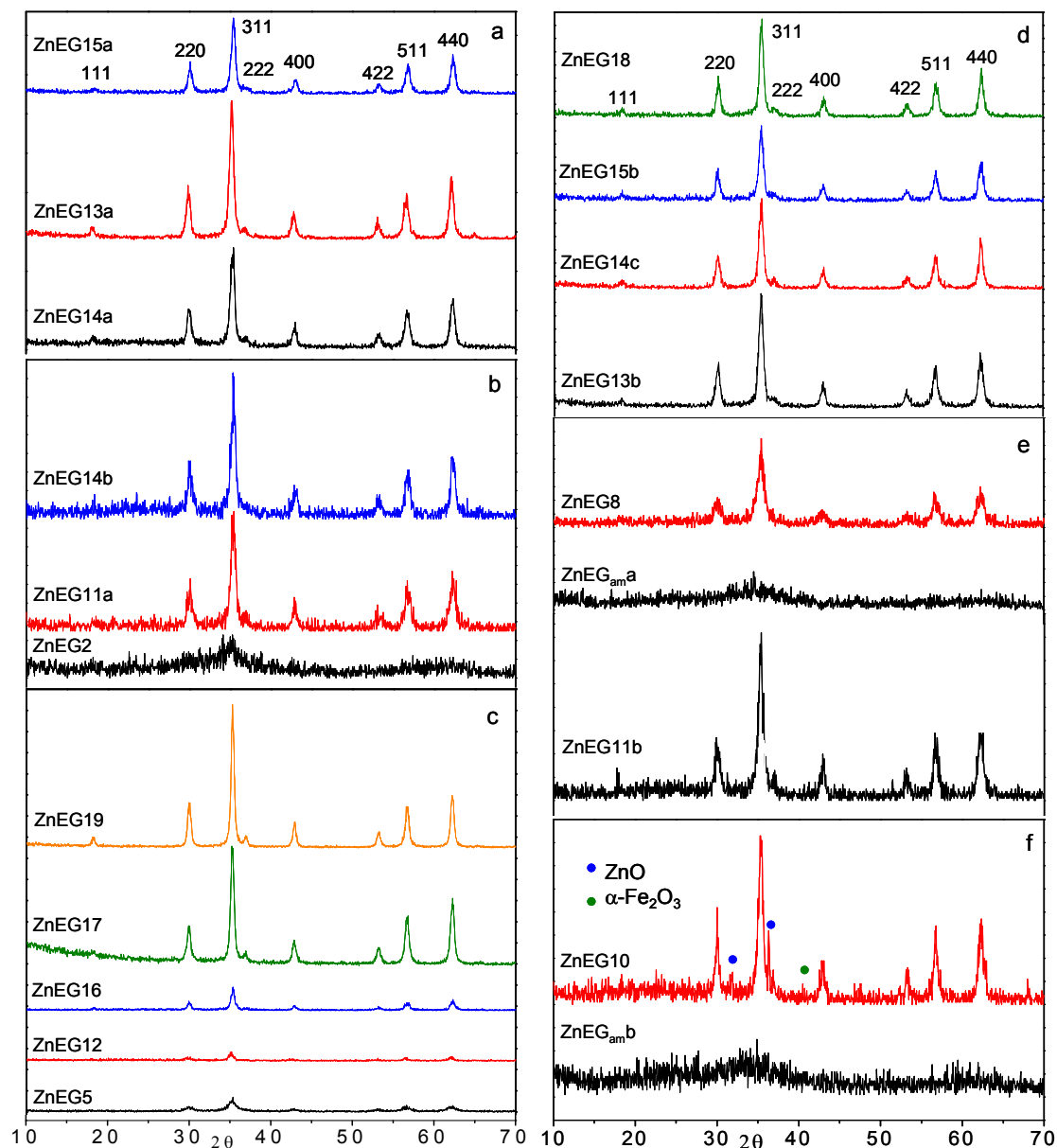


Figura III.2. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método solvothermal con distinta concentración de KOH, 0.2 M (a), 0.5 M (b-d), 2.0 M (e) y 6.0 M (f).

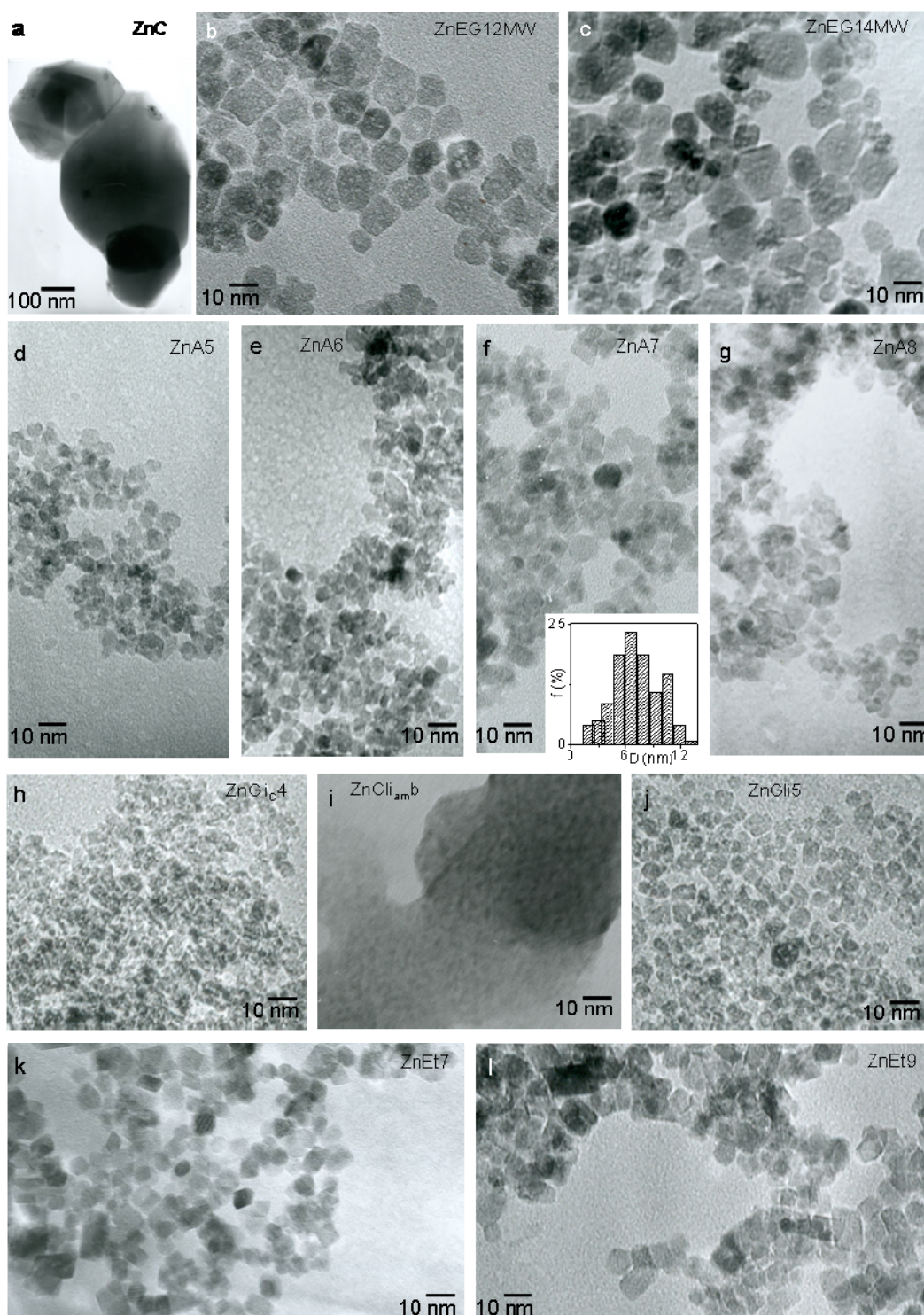


Figura III.3. Imágenes TEM de las muestras de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b, c) y por el método solvotermal empleando agua (d-g), glicerol (h-j) y etanol (k, l) como disolvente.

de tamaño heterogéneo en el rango 100-500 nm (Tabla III.1) y el resto de las muestras, que han sido obtenidas por el método solvotermal, presentan un tamaño más homogéneo (Figura III.3(b-g), Figura III.4, Figura III.5 y Figura III.6), aunque la distribución de tamaños se ensancha al aumentar el tamaño de partícula (Figura III.3, III.4 y III.5).

Por otra parte, el método solvotermal asistido por microondas permite obtener, en condiciones de síntesis similares a las empleadas en el método solvotermal, tamaños de partícula parecidos en menor tiempo de reacción (comparar ZnEG12MW obtenida con 1 hora de síntesis, con ZnEG5 obtenida con 2 horas, Tabla II.1 y III.1).

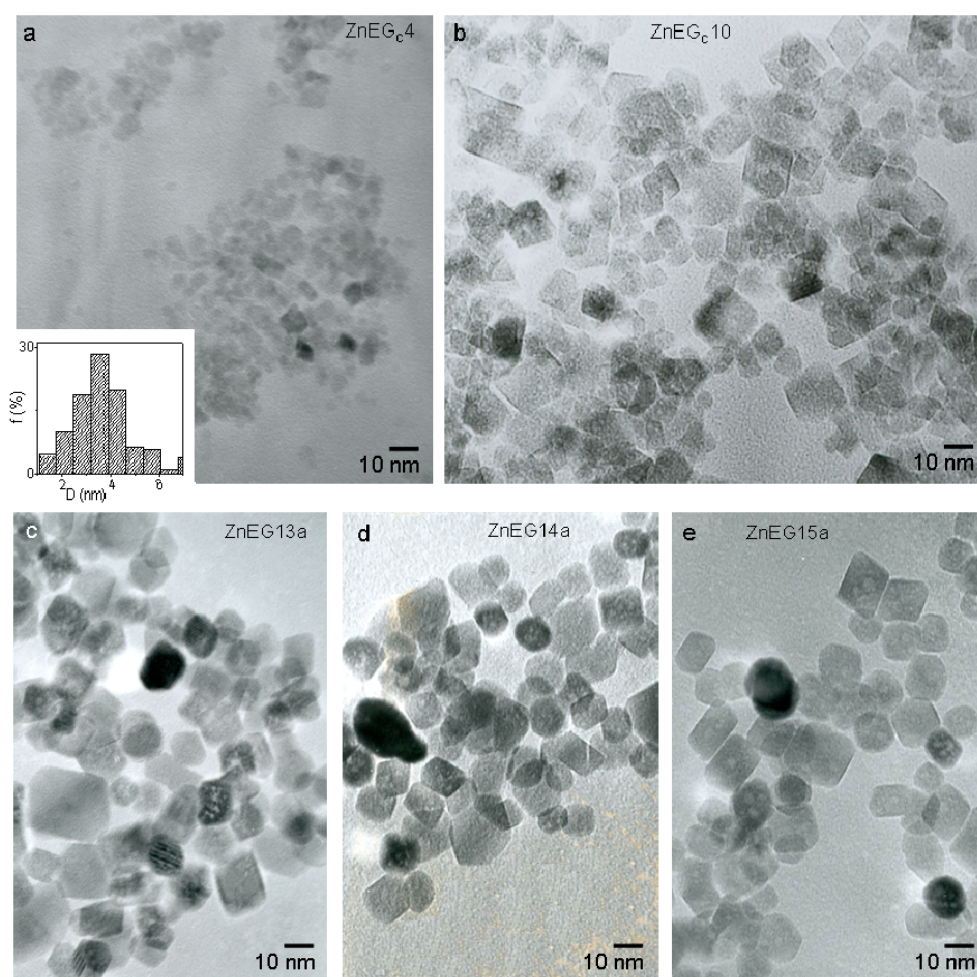


Figura III.4. Imágenes TEM de las muestras de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente y diferentes condiciones. (a, b) a 160 °C con concentración de KOH 2.0 M, concentración de precursores 10^{-4} mol/ml y diferentes tiempos de reacción. (c, e) a 200 °C con concentración de KOH 0.2 M, concentración de precursores 10^{-5} mol/ml y diferentes tiempos de reacción.

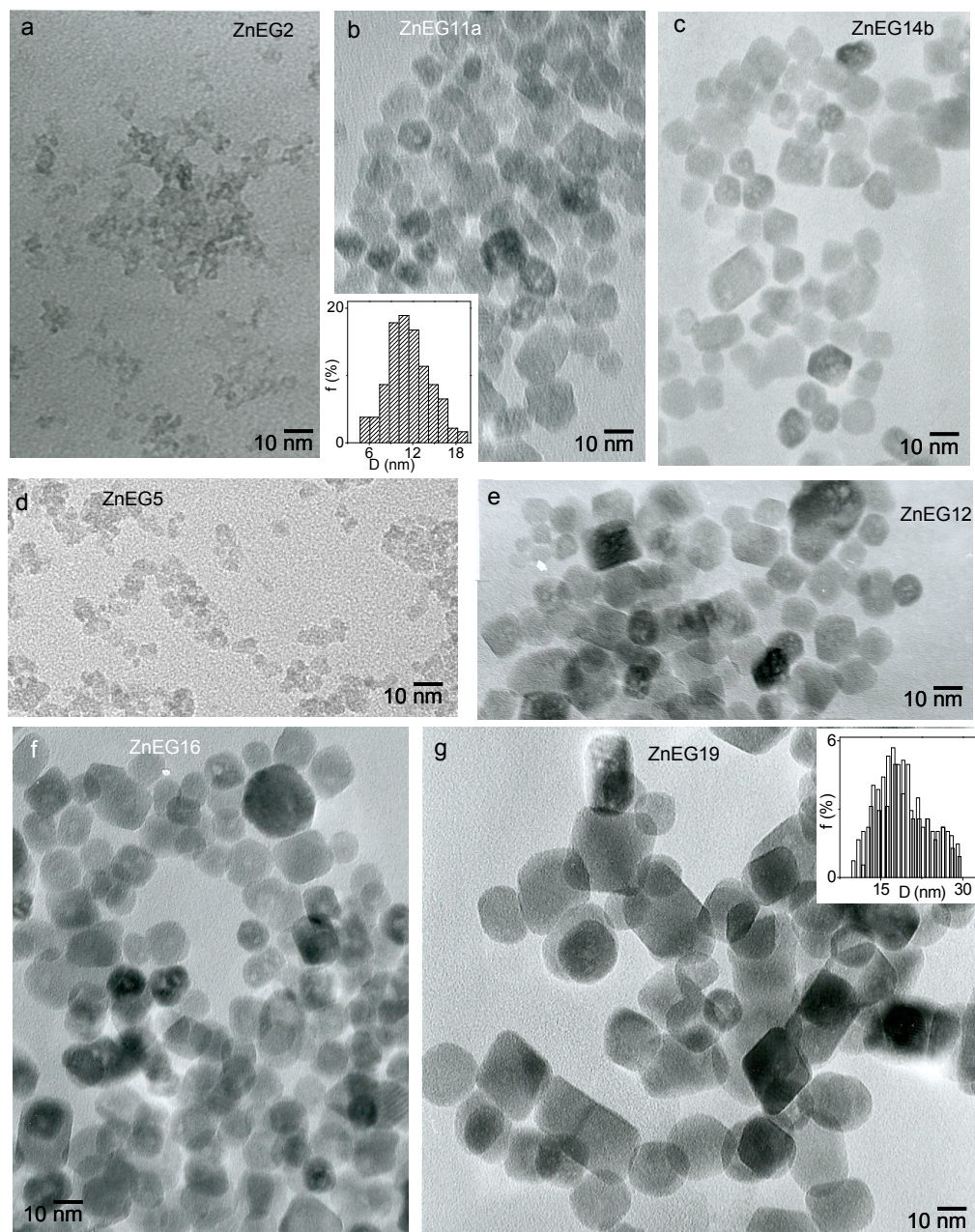


Figura III.5. Imágenes TEM de las muestras de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente con concentración de KOH 0.5 M, temperatura de síntesis de 160 °C (a-c) y 200 °C (d-g) y diferentes tiempos.

El disolvente empleado en la síntesis influye en el tamaño de partícula, de forma que, con glicerol se obtienen menores tamaños de partícula que con etilenglicol (comparar ZnGli5 con ZnEG12, o ZnGli_{amb} (Figura III.3i) con ZnEG2, Tabla II.1 y Tabla III.1). Con agua

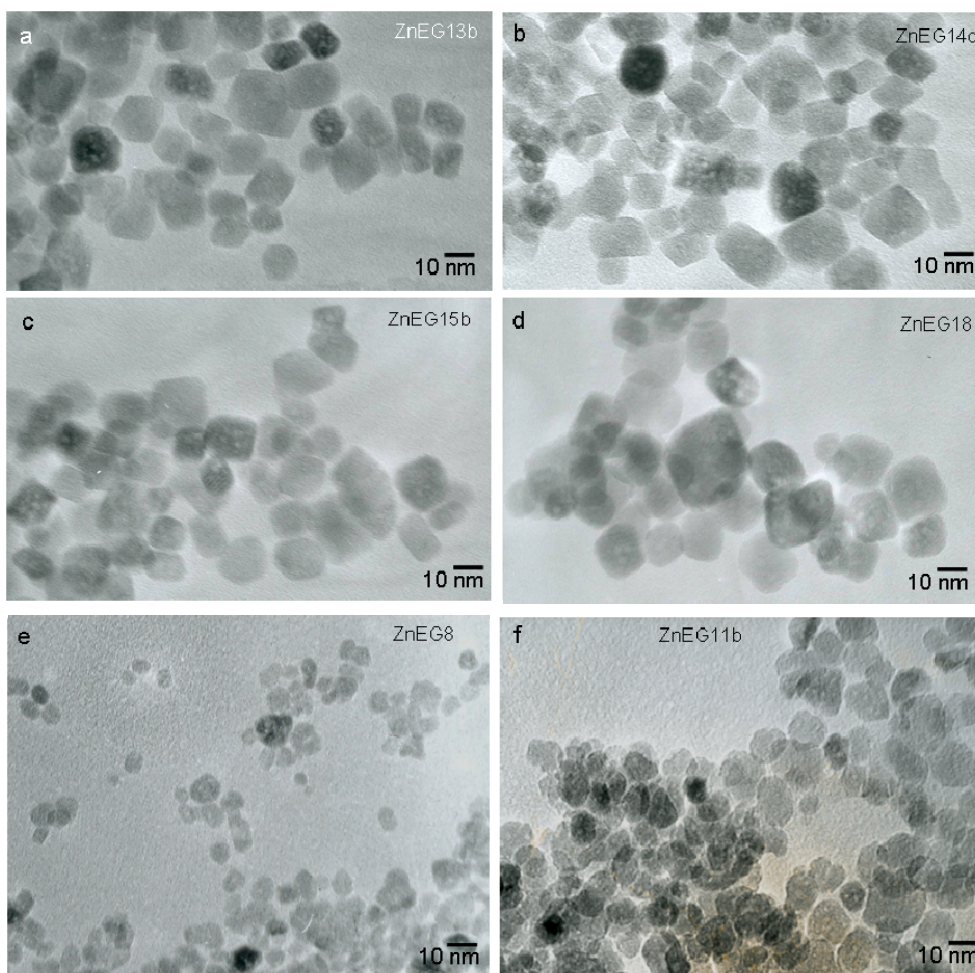


Figura III.6. Imágenes TEM de las muestras $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente, KOH 0.5 M (a-d) y 2.0 M (e-f) a distintas temperaturas y tiempos de reacción.

se obtienen mayores tamaños que con glicerol (comparar ZnA5 con ZnGli_{am}a, o ZnGli_c4 con ZnA5, ZnA6, ZnA7 o ZnA8 que fueron obtenidas con tiempos de síntesis más cortos y presentan un tamaño de partícula mayor, Tabla II.1 y Tabla III.1) y similares a los obtenidos con etilenglicol (comparar ZnA5 con ZnEG_C4 o ZnA8 con ZnEG_C10, Tabla II.1 y III.1). Con etanol se obtienen partículas más pequeñas que con etilenglicol (comparar ZnEt9 con ZnEG16, Tabla II.1 y III.1). Además, el disolvente influye en la morfología de las partículas. Se observa que cuando la síntesis se lleva a cabo en etanol, las partículas presentan forma octaédrica regular con aristas claramente marcadas (muestras ZnEt7 y ZnEt9, Figura III.3k y Figura III.3l, respectivamente). En cambio, cuando se utiliza glicerol o agua, las partículas muestran una morfología irregular (muestras ZnGli_C4 y ZnGli5, Figuras III.3h y IIIj, respectivamente y ZnA5, ZnA6, ZnA7

y ZnA8, Figuras III.3(d-g)). Cuando se utiliza etilenglicol la morfología de las partículas depende de la concentración de KOH como se indicará más adelante.

Tabla III.1 Tamaños de partícula de las muestras ZnFe_2O_4 estimados a partir de los diagramas de difracción de rayos X (D_{RX}) y de las imágenes TEM (D_{TEM})

Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)	Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)
ZnC	70	100-500	ZnEG11a	10.5	11.0
ZnEt7	7.0	6.5	ZnEG11b	11.5	11.5
ZnEt9	8.5	8.5	ZnEG12	12.0	12.0
ZnA5	5.5	4.5	ZnEG13a	13.0	13.5
ZnA6	6.0	6.0	ZnEG13b	13.0	13.0
ZnA7	7.0	7.0	ZnEG14a	14.0	13.5
ZnA8	8.0	8.5	ZnEG14b	13.5	14.0
ZnGli _C 4	4.5	4.0	ZnEG14c	13.5	14.0
ZnGli5	5.5	5.0	ZnEG15a	14.5	15.0
ZnEG _C 4	4.5	4.0	ZnEG15b	14.0	15.0
ZnEG _C 10	10.5	10.0	ZnEG16	15.5	16.0
ZnEG2	3.0	2.0	ZnEG17	16.5	-
ZnEG5	5.5	5.0	ZnEG18	18.0	18.0
ZnEG8	8.5	8.0	ZnEG19	19.0	19.0
ZnEG10	10.0	-			

La concentración de precursores afecta también al tamaño de partícula, de forma que una mezcla de precursores más concentrada conduce a partículas de mayor tamaño (comparar ZnEG_C10 con ZnEG8 y ZnEG_C4 con ZnEG_{am}a, Tabla II.1 y III.1). Por otra parte, las partículas de la muestra ZnEG_C10 presentan una morfología octaédrica como muestra la imagen TEM de la Figura III.4b.

Sin embargo, la concentración de agente precipitante tiene un efecto sobre el tamaño de partícula contrario al de la concentración de precursores, como se observa en las muestras obtenidas con etilenglicol como disolvente. Con una mayor concentración de agente precipitante manteniendo el resto de los parámetros de síntesis iguales, supone la obtención de partículas más pequeñas (comparar por ejemplo ZnEG5 con ZnEG_{am}b, o

ZnEG16 con ZnEG10, o ZnEG12 con ZnEG4. Tabla II.1 y III.1). Además, se puede observar que a mayor concentración de agente precipitante, las partículas se presentan más redondeadas (comparar muestras obtenidas con KOH 0.2 M, ZnEG13a, ZnEG14a y ZnEG15a (Figuras III.4(c-e)), con las obtenidas con KOH 0.5 M (Figura III.5 y III.6) y 2.0 M (Figura III.6).

Un aumento de la temperatura o del tiempo de reacción conduce a la obtención de partículas con mayor tamaño, aunque dependiendo del disolvente, el rango de tamaños que se puede obtener variando el tiempo de reacción, es más o menos estrecho. En este sentido, tanto el empleo de agua como de etanol parecen limitar el crecimiento de las partículas con el tiempo, mientras que con etilenglicol, el rango de tamaños en función del tiempo es más amplio. Además, de forma general se observa que a medida que aumenta el tamaño medio de partícula, las muestras presentan una mayor dispersión de tamaños (comparar ZnEG2 con ZnEG5, o ZnEG11a con ZnEG12, y ZnEG14b con ZnEG16. Tabla II.1 y III.1. Comparar ZnEG12MW y ZnEG14MW, o ZnA5, ZnA6, ZnA7 y ZnA8, o ZnEG5, ZnEG12, ZnEG16, ZnEG17 y ZnEG19, Tabla II.1 y III.1.

Nanopartículas de $CoFe_2O_4$

En la Figura III.7 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de la muestra de $CoFe_2O_4$ obtenida por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b), y por el método solvotermal empleando agua como disolvente con una concentración de precursores 10^{-4} mol/ml (c) y 10^{-5} mol/ml empleando KOH 0.5 M (d) y 2.0 M (e). En la Figura III.8 se muestran los diagramas de difracción correspondientes a las muestras obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-5} mol/ml y KOH 0.5 M (a-f) y KOH 2.0 M (g-l).

En la Figura III.9 se recogen imágenes TEM correspondientes a la muestra $CoFe_2O_4$ obtenida por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por micro-ondas (b) y por el método solvotermal empleando agua como disolvente (d-f). En la Figura III.10 se recogen imágenes TEM de las muestras obtenidas por el método solvotermal, empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-5} mol/ml y KOH 0.5 M a distintas temperaturas y tiempos de reacción. En la Figura III.11 se muestran imágenes TEM de las muestras obtenidas por el método solvotermal con una

concentración de precursores 10^{-5} mol/ml, y concentraciones de KOH 2.0 M (a-j) y 6.0 M (k y l).

Los diagramas de difracción indican que todas las muestras cristalizan con estructura tipo espinela con ausencia de fases secundarias. En las Figura III.7(a, c) y Figura III.8(a, g) se han asignado los índices hkl a los máximos de difracción. Las muestras preparadas por el método solvotermal presentan máximos de difracción anchos debido al tamaño nanométrico de las partículas. El tamaño de partícula se ha estimado mediante la fórmula Scherrer (ec. II.1) a partir del ancho a media altura de la reflexión (311) a 35.6° (2θ), y a partir de las imágenes TEM midiendo 100 partículas de cada muestra. Para las muestras con un tamaño de partícula de 4, 6, 11 y 16 nm, se muestra de forma esquemática las distribuciones de tamaño junto con las imágenes TEM

Ambas series de valores se han recogido en la Tabla III.2 y de modo general se observa que son concordantes.

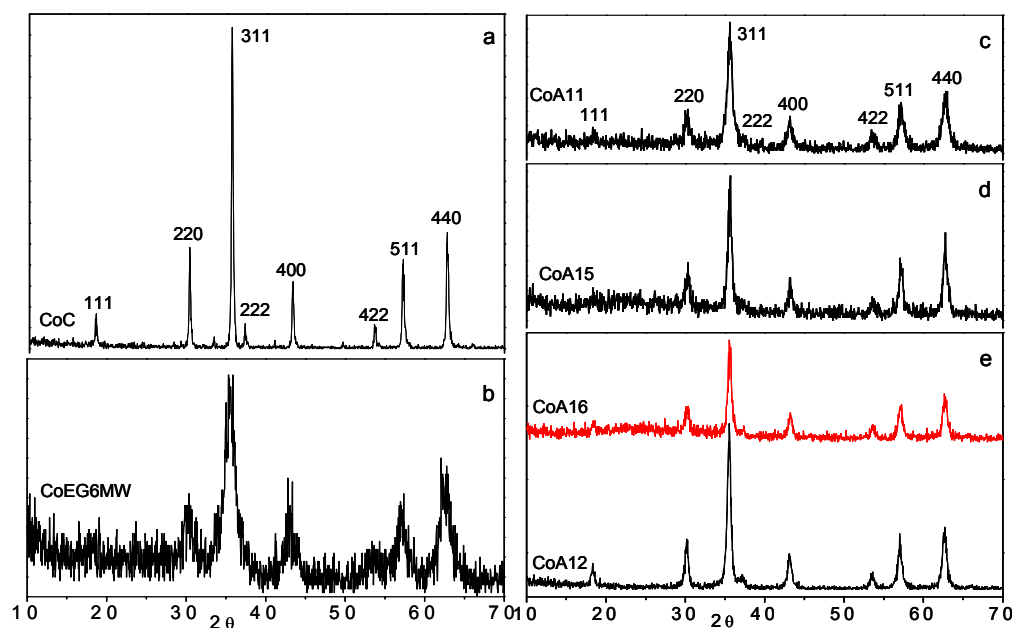


Figura III.7. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras $CoFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), el método solvotermal asistido microondas (b) y el método solvotermal empleando agua como disolvente (c-e).

Los datos de la Tabla III.2 indican que el método solvotermal asistido por microondas permite obtener tamaños de partícula similares a los obtenidos mediante el método

solvothermal tradicional en menores tiempos de síntesis (comparar CoEG6MW con CoEG7b, que presentan tamaños de partícula similares y se han obtenido con tiempos de

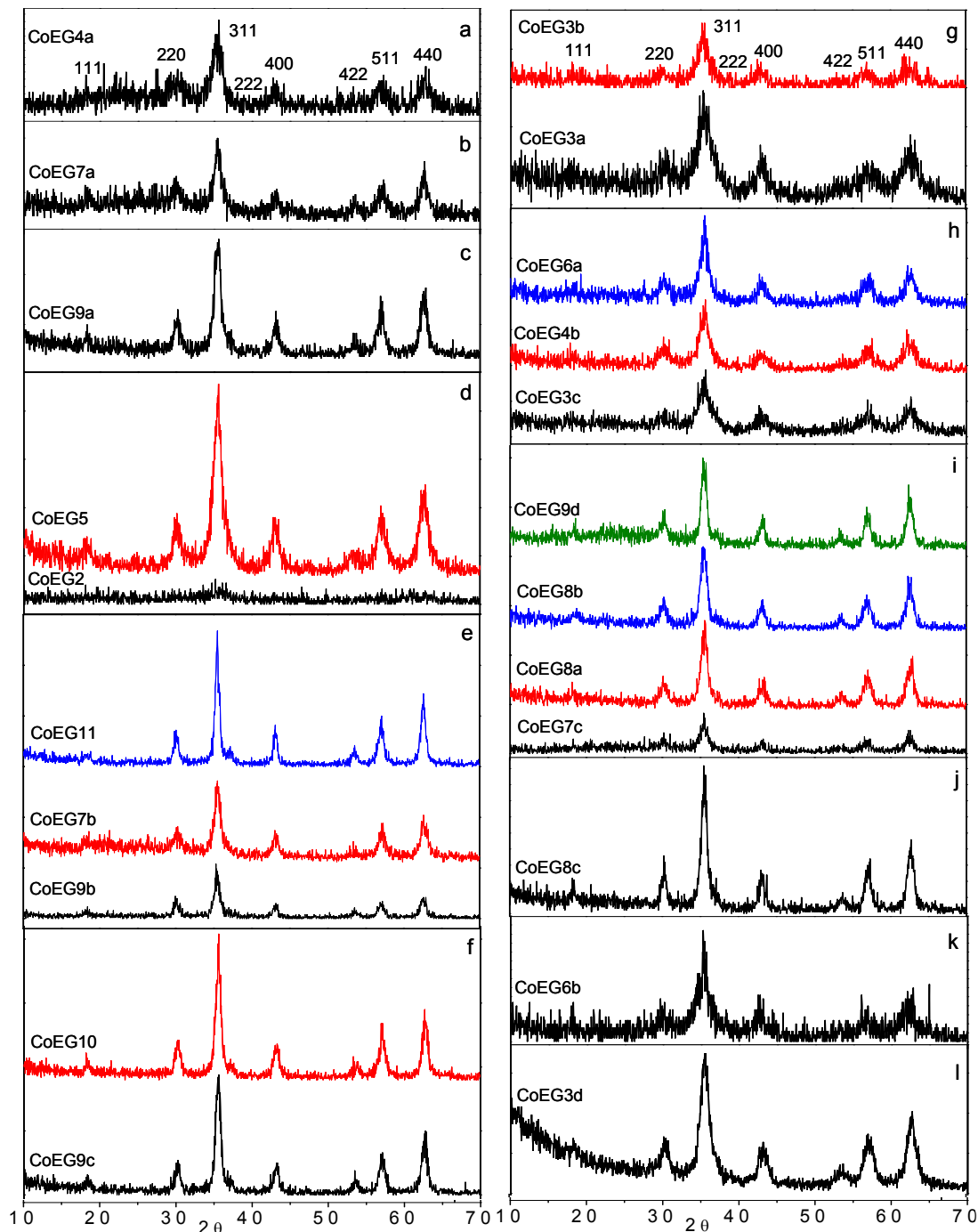


Figura III.8. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras CoFe_2O_4 obtenidas por el método solvothermal empleando etilenglicol como disolvente y una concentración de KOH 0.5 M (a-f), 2.0 M (g-j) y 6.0 (k-l).

síntesis diferentes, Tabla II.2 y Tabla III.2) y además la morfología de las partículas es más irregular que en el caso de las obtenidas por el método solvotermal (muestra CoEG6MW, Figura III.9b).

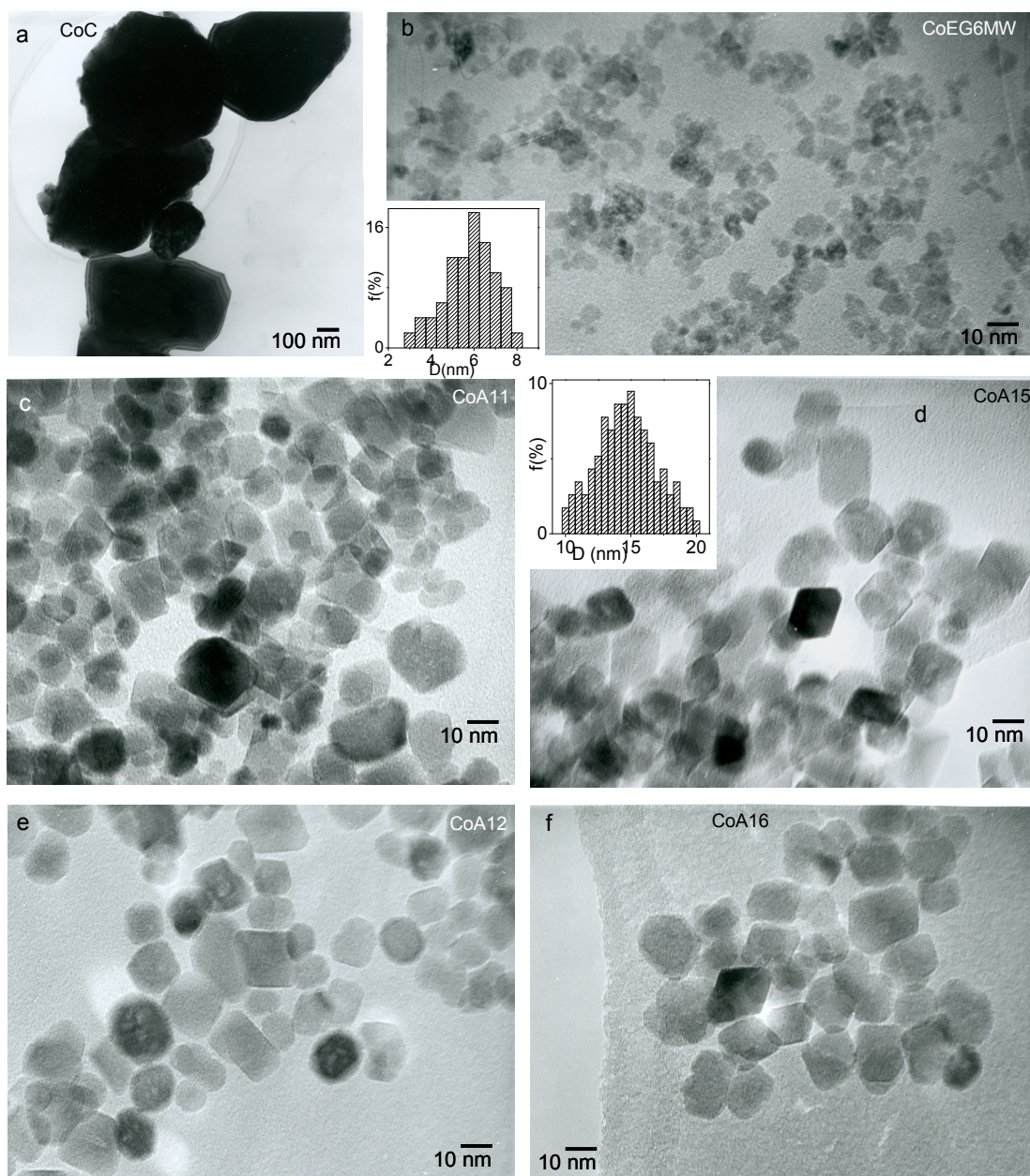


Figura III.9. Imágenes TEM de las muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), el método solvotermal asistido por microondas (b) y el método solvotermal empleando agua como disolvente (c-f).

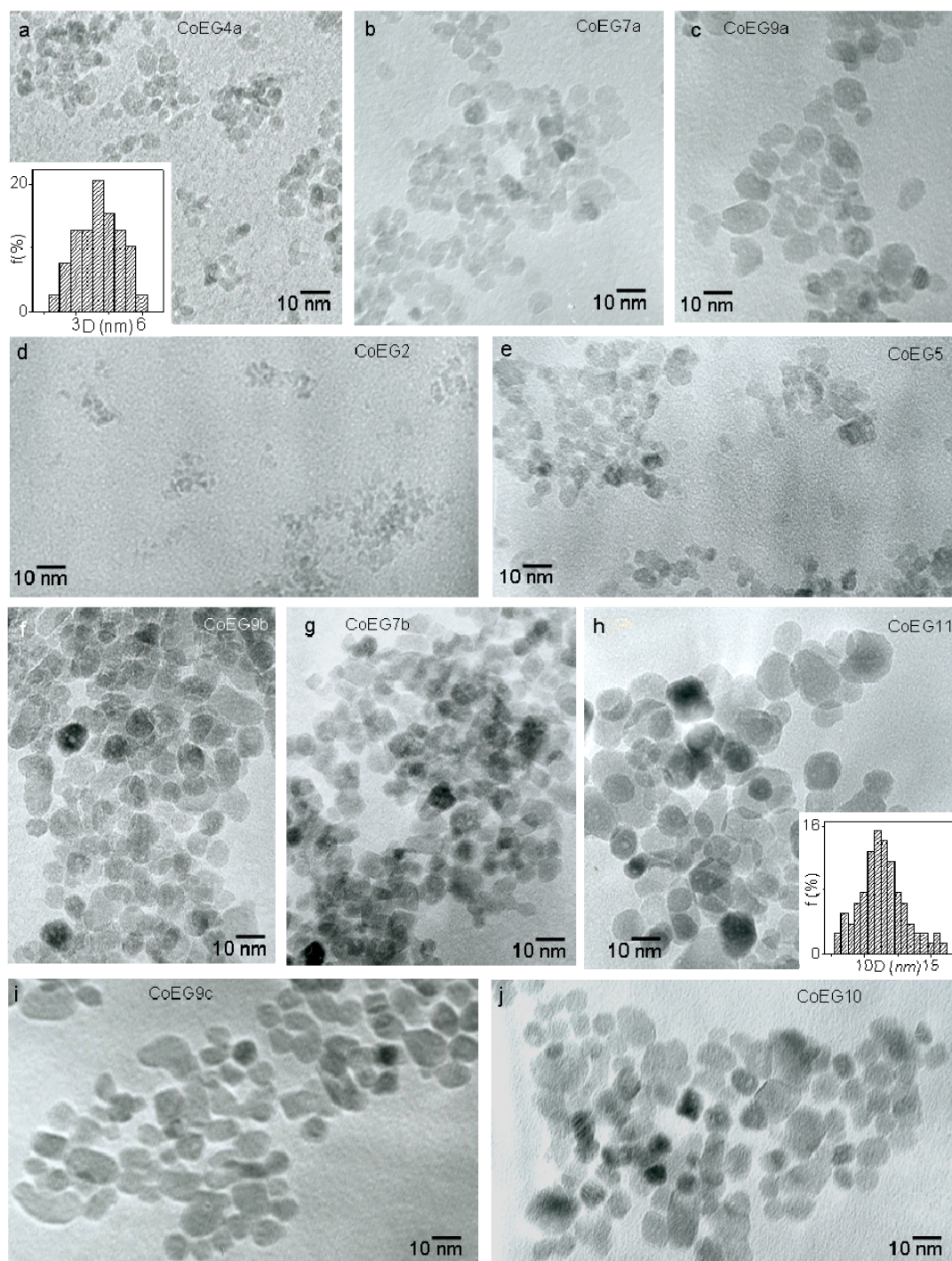


Figura III.10. Imágenes TEM de las muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de KOH 0.5 M a distintas temperaturas y durante diferentes tiempos de reacción.

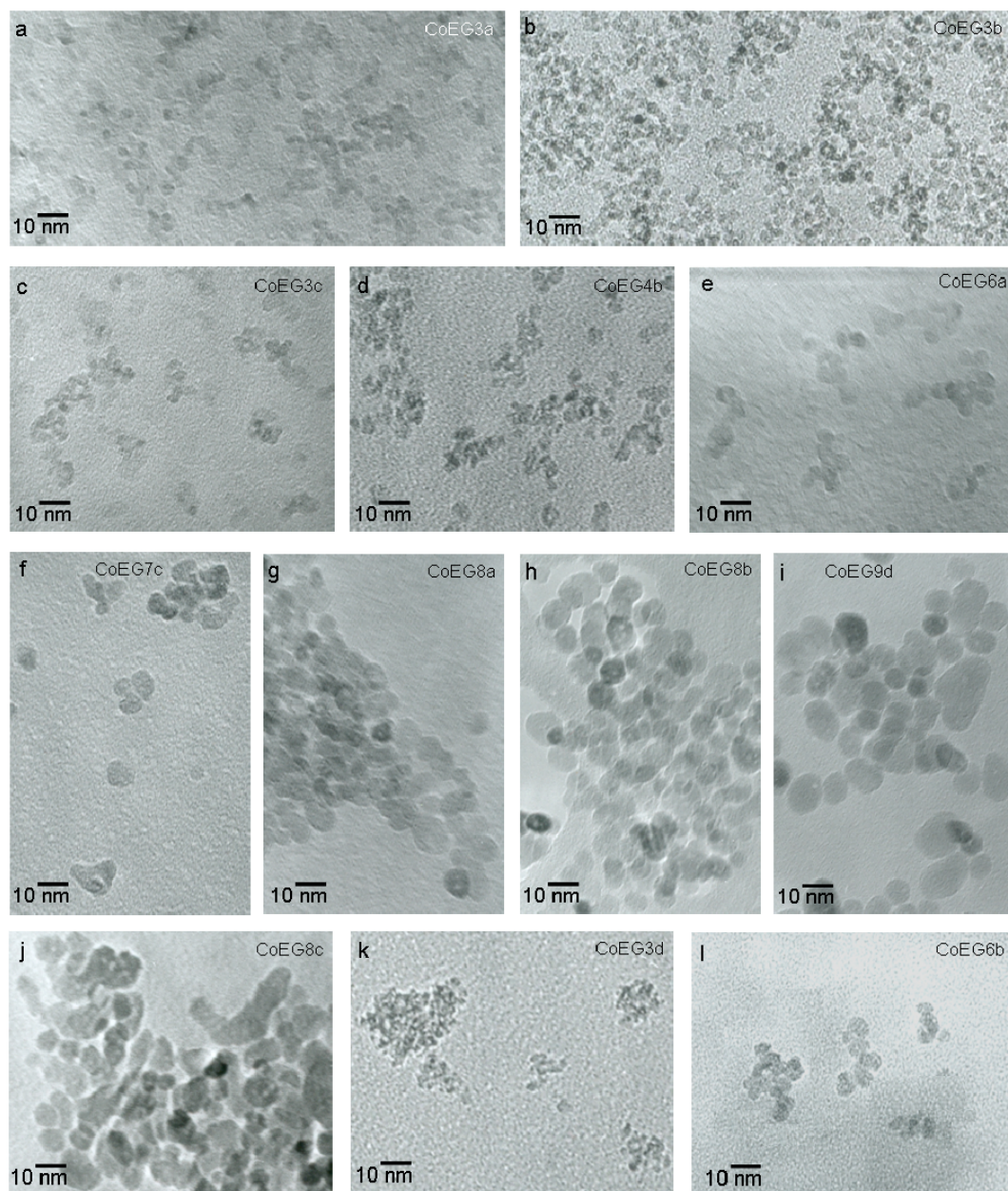


Figura III.11. Imágenes TEM de las muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente y una concentración de KOH 2.0 M (a-j) y 6.0 M (k, l)

El disolvente también afecta al tamaño de partícula como en el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$. Si se emplea agua, se obtienen partículas de mayor tamaño que si se emplea etilenglicol manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis (comparar CoA15 con CoEG9b que han sido preparadas con tiempos de tratamiento similares o CoA16 con CoEG9d, Tabla II.2 y III.2). El disolvente parece afectar también a la morfología de las

partículas. Con independencia del resto de las condiciones de síntesis, el empleo de agua produce partículas octaédricas mientras que el empleo de etilenglicol produce partículas redondeadas (comparar CoA11, CoA15, CoA12 o CoA16 (Figura III.9(c-f)) con cualquiera de las muestras obtenidas con etilenglicol mostradas en la Figura III.10 o Figura III.11).

Tabla III.2 Tamaños de partícula de las muestras de $CoFe_2O_4$ estimados a partir de los diagramas de difracción de rayos X (D_{RX}) y de las imágenes TEM (D_{TEM}).

Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)	Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)
CoC	100	200-500	CoEG6b	6.0	6.0
CoA11	11.5	11.0	CoEG7a	7.0	6.5
CoA12	13.0	12.0	CoEG7b	7.5	7.0
CoA15	15.0	15.0	CoEG7c	6.5	7.0
CoA16	15.0	16.0	CoEG8a	7.5	8.0
CoEG2	-	2.5	CoEG8b	7.5	8.0
CoEG3a	3.0	2.5	CoEG8c	8.0	8.0
CoEG3b	3.5	3.0	CoEG9a	9.0	9.0
CoEG3c	4.0	3.0	CoEG9b	9.5	9.0
CoEG3d	3.5	2.5	CoEG9c	9.5	9.0
CoEG4a	4.0	3.5	CoEG9d	9.0	9.0
CoEG4b	4.5	3.5	CoEG10	10.5	9.5
CoEG5	6.0	5.0	CoEG11	11.5	11.0
CoEG6a	6.0	6.5			

La concentración de agente precipitante no influye de manera importante en el tamaño de partícula (comparar CoEG4a con CoEG3b o CoEG5 con CoEG6a o CoEG11 con CoEG9d, Tabla II.2 y III.2) ni en su morfología. Tanto las partículas preparadas con KOH 0.5 M, como 2.0 M y 6.0 M (Figura III.10, Figura III.11(a-j) y Figura III.11(k-l), respectivamente) presentan formas redondeadas.

Del mismo modo que en el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$, al aumentar la temperatura o el tiempo de síntesis manteniendo los parámetros de síntesis constantes, se obtiene un tamaño de partícula mayor (Tabla II.2 y III.2) aunque el rango de tamaños que se puede obtener variando el tiempo de reacción es pequeño. Por tanto, el aumento en la

temperatura resulta más efectivo que el incremento del tiempo de reacción para obtener muestras de mayor tamaño de partícula.

Nanopartículas de $NiFe_2O_4$

En la Figura III.12 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de $NiFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b) y por el método solvotermal empleando agua como disolvente con una concentración de precursores 10^{-4} mol/ml (c) y 10^{-5} mol/ml (d). En la Figura III.13 se recogen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas por el método solvotermal, empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-5} mol/ml y KOH 0.5 M, (a-d). También se recogen los diagramas de las muestras obtenidas con KOH 2.0 M con una concentración de precursores 10^{-4} mol/ml (e) y 10^{-5} mol/ml, (f) y las obtenidas con KOH 6.0 M (g).

En la Figura III.14 se muestran imágenes TEM correspondientes a las muestras $NiFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), por el método solvotermal asistido por microondas (b, c), el método solvotermal empleando agua (d, e) y etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-4} mol/ml (f) y 10^{-5} mol/ml con KOH 0.5 M (g-j). En la Figura III.15, se muestran imágenes TEM de las muestras obtenidas por el método solvotermal tradicional empleando etilenglicol como disolvente, con una concentración de precursores 10^{-5} mol/ml, KOH 2.0 M (a-c) y 6.0 M (d-f).

Los diagramas de difracción indican que todas las muestras presentan estructura tipo espinela, no observándose fases correspondientes a impurezas. Se ha estimado el tamaño medio de partícula mediante la fórmula Scherrer (ec. II.1) a partir del ancho de la reflexión (311) que aparece a 35.7° (2θ) en los diagramas de difracción, y a partir de las imágenes TEM midiendo 100 partículas de cada muestra. Se muestra además las distribuciones de tamaño correspondientes a las muestras con un tamaño de partícula de 2, 5 y 12 nm. Ambos valores se han recogido en la Tabla III.3 y de modo general se observa que son concordantes.

La muestra obtenida por el método cerámico presenta máximos de difracción estrechos (Figura III.12a) y tamaño de partícula heterogéneo en el rango de 80-400 nm (Figura III.14a). Las muestras obtenidas por el método solvotermal presentan máximos de difracción anchos (Figura III.13) y tamaños de partícula más homogéneo (Figura III.14(b-j) y Figura III.15).

No se puede establecer la influencia que ejerce la fuente de energía de calentamiento en el tamaño de partícula puesto que no hay muestras comparables (podría compararse NiEG4MW con NiEG3a, (ver Tabla II.3 y III.3) pero los tamaños obtenidos son muy similares).

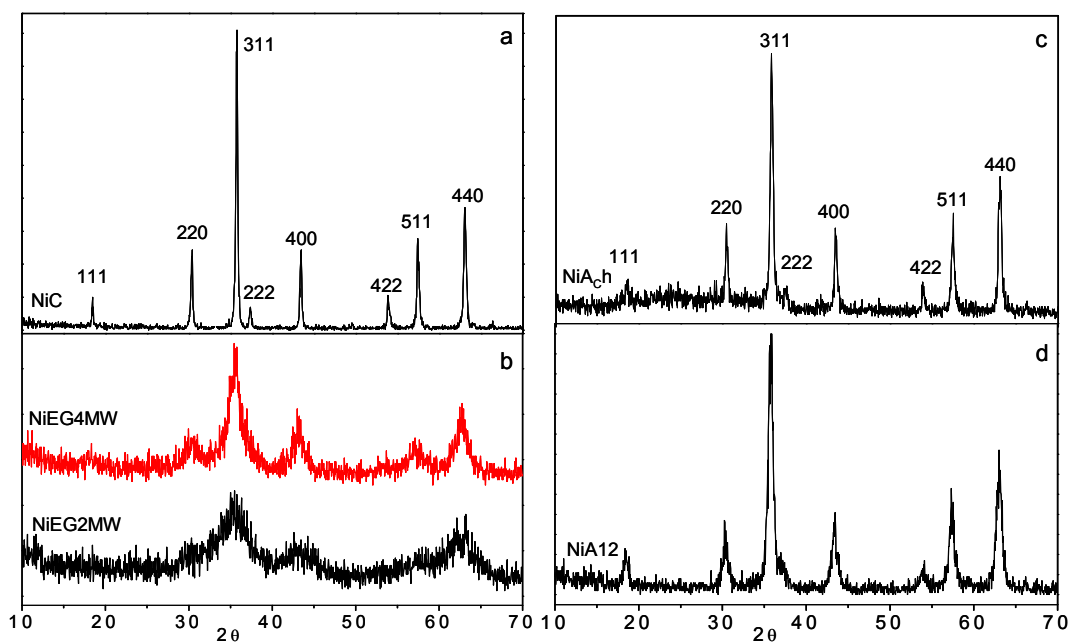


Figura III.12. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas por el método cerámico (a), el método solvotermal asistido por microondas (b) y el método hidrotermal (c-d).

Por otra parte, el disolvente desempeña un papel determinante en el control del tamaño de partícula, de tal forma que, a iguales condiciones de síntesis, si el disolvente empleado es agua, se obtienen partículas de mayor tamaño que si es etilenglicol (comparar muestra NiA12 con NiEG2b, ver Tabla II.3 y III.3). Sin embargo, la concentración de agente precipitante no parece afectar considerablemente al tamaño de partícula (comparar NiEG7a, NiEG7b y NiEG5, ver Tabla II.3 y III.3), pero sí de manera significativa a la heterogeneidad del mismo, de tal forma que cuanto menor es la concentración empleada, las partículas obtenidas son más heterogéneas (comparar NiEG7a con NiEG7b y NiEG5 (Figura III.14h, Figura III.15c y III.15f, respectivamente).

Se ha observado que el disolvente también influye de manera considerable en la morfología de las partículas. Las muestras preparadas con etilenglicol están formadas por partículas poliédricas cuando se emplea KOH 0.5 M y más redondeadas a medida que se

aumenta la concentración a 2.0 M y 6.0 M (comparar NiEG7a con NiEG7b, Figuras III.14h y III.15c, respectivamente).

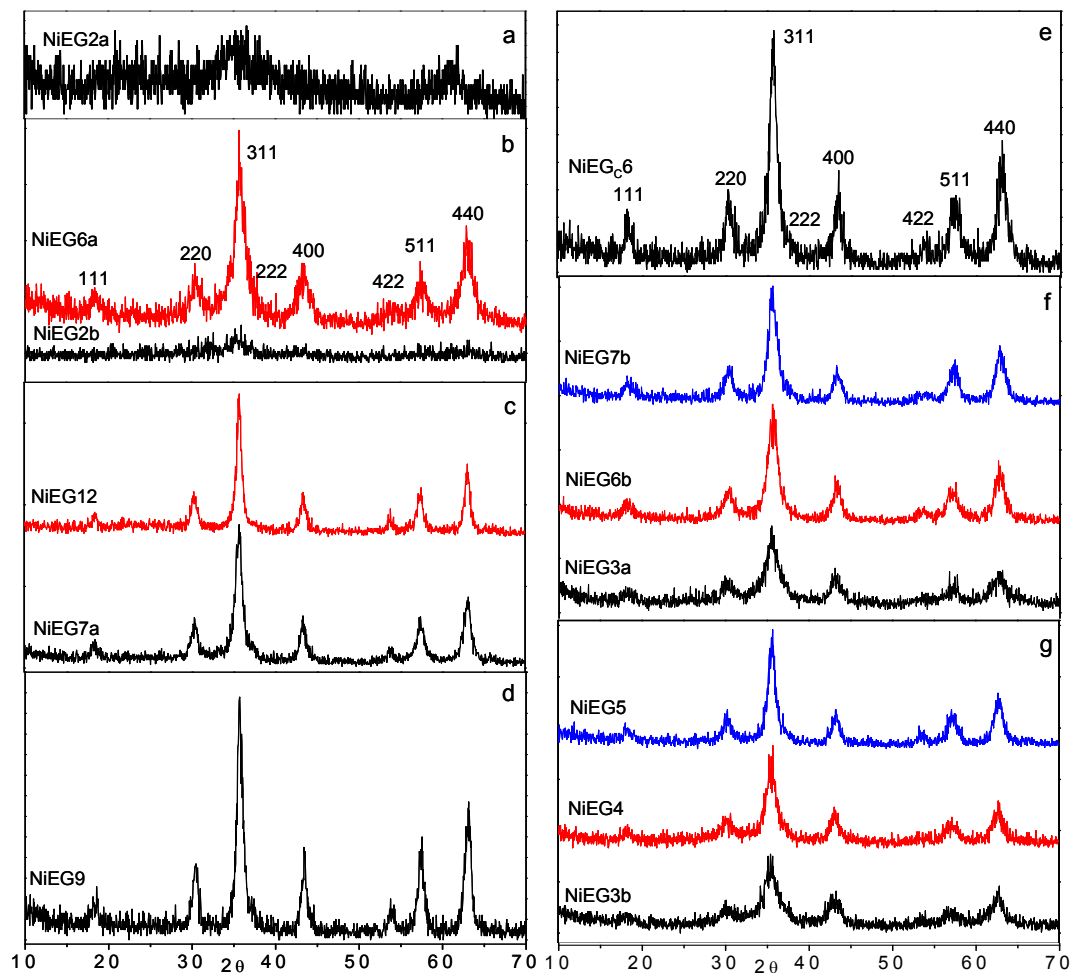


Figura III.13. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente con distinta concentración de KOH, 0.5 M (a-d), 2.0 M (e-f) y 6.0 M (g)

La temperatura y tiempo de reacción afectan notablemente al tamaño de partícula. Como en el caso de las partículas de ZnFe_2O_4 y CoFe_2O_4 , con temperaturas más altas o tiempos de reacción más prolongados, se obtienen partículas de mayor tamaño (Tabla II.3, Tabla III.3). No obstante, cuando se emplea etilenglicol como disolvente, el aumento del tamaño de partícula con el tiempo está limitado por la concentración de agente precipitante, de tal forma que a mayor concentración de KOH el crecimiento es menor (comparar la serie NiEG3a-NiEG6b-NiEG7b, con la serie NiEG3b-NiEG4-NiEG5. Ver Tabla II.3 y III.3).

Por otra parte, como se puede observar en la micrografía de la Figura III.14d, la muestra NiA_{Ch} está formada por partículas con dos tamaños muy diferentes, 5.0 y 40.0 nm.

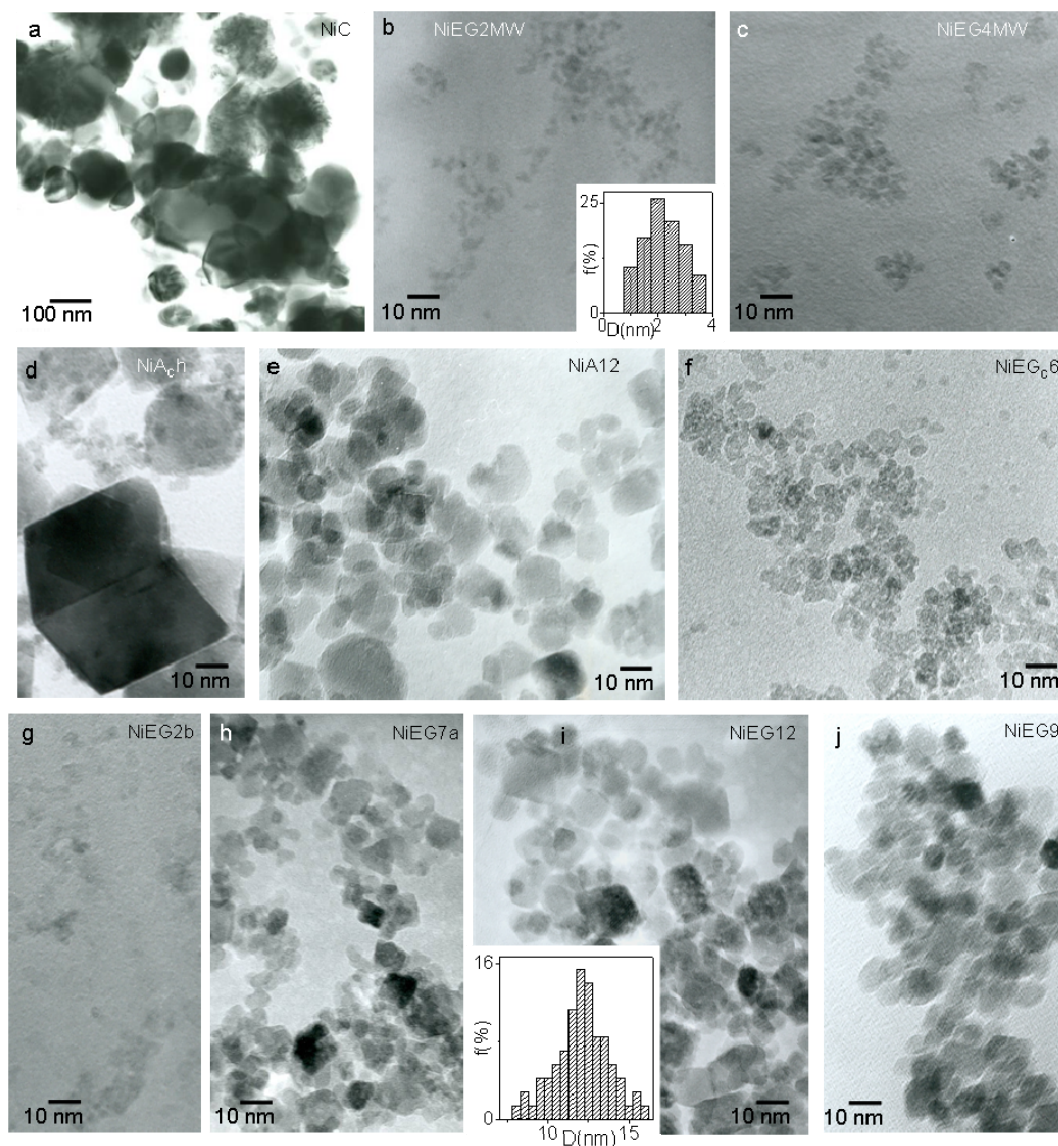


Figura III.14. Imágenes TEM de las muestras de $NiFe_2O_4$ obtenidas por el método cerámico (a), el método solvotermal asistido por micro-ondas (b, c), el método hidrotermal (d, e) y el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente (f, j).

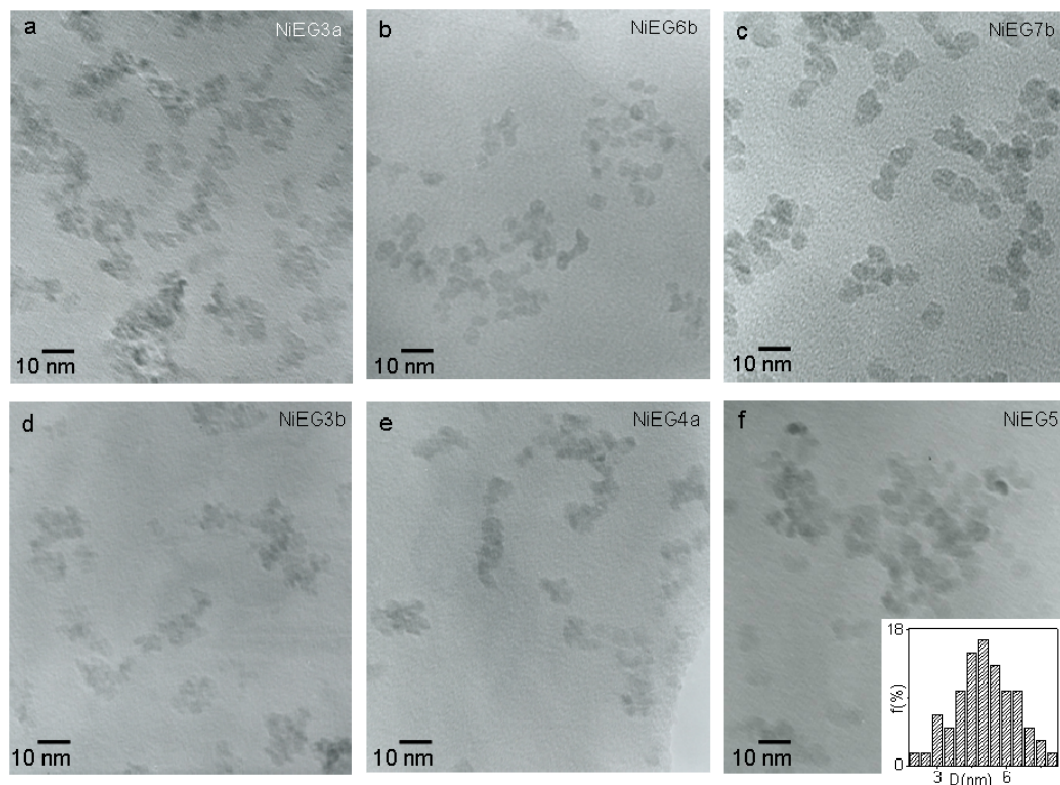


Figura III.15. Imágenes TEM de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente con una concentración de KOH 2.0 M (a-c) v 6.0 M (d-f)

Tabla III.3 Tamaños de partícula de las muestras NiFe_2O_4 estimados a partir de los diagramas de difracción de rayos X (D_{RX}) y de las imágenes TEM (D_{TEM}).

Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)	Muestra	D_{RX} (nm)	D_{TEM} (nm)
NiC	50	80-400	NiEG4	3.5	3.5
NiA ₆ h	13.0	5.0;40.0	NiEG5	6.0	5.0
NiA12	13.0	12.0	NiEG6a	6.0	-
NiEG ₆	6.5	6.0	NiEG6b	6.0	5.5
NiEG2a	2.0	-	NiEG7a	7.5	7.5
NiEG2b	2.0	2.5	NiEG7b	7.0	7.5
NiEG3a	4.0	3.0	NiEG9	10.0	8.5
NiEG3b	3.5	2.5	NiEG12	12.0	11.5

III.2 Influencia de los parámetros de síntesis en el tamaño y forma de las partículas.

Del análisis de los resultados de la caracterización microestructural de las muestras de $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, se puede deducir de modo general que:

- El empleo de energía microondas en la síntesis solvotermal permite obtener partículas de tamaño similar a las obtenidas por el método solvotermal tradicional pero en periodos de tiempo más cortos.
- Al aumentar la temperatura de reacción se obtienen partículas de mayor tamaño, aunque en el caso de las muestras de $CoFe_2O_4$ este efecto es más significativo.
- El tiempo de reacción también aumenta el tamaño de las partículas, sin embargo, en las muestras de $ZnFe_2O_4$, al aumentar el tiempo se obtienen distribuciones de tamaño de partículas más anchas
- El disolvente empleado en la síntesis influye en el tamaño de partícula pero de forma diferente dependiendo de la composición. En el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$, el tamaño de partícula según el disolvente sigue el orden $Gli < A \sim EG$ y $Et < EG$. Sin embargo, en el caso de las partículas de $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ cuando se emplea agua como disolvente se obtienen partículas de mayor tamaño que con etilenglicol.

Se ha observado que el disolvente afecta la morfología de las partículas y este efecto es diferente dependiendo del catión M^{2+} . En las muestras de $CoFe_2O_4$ cuando se emplea agua como disolvente se obtienen partículas octaédricas. En el caso de la ferrita de Zn se obtienen partículas octaédricas cuando se emplea etanol, mientras que cuando se emplea agua o glicerol se obtienen partículas sin forma definida, y con el etilenglicol, la forma depende de la concentración de KOH.

- Se ha encontrado también un efecto de la concentración de precursores de ferrita en el tamaño y forma de las partículas de $ZnFe_2O_4$. Un aumento de la concentración da lugar a partículas de mayor tamaño y forma octaédrica.
- La concentración de agente precipitante, KOH, influye en el tamaño y forma de las partículas sólo en el caso de muestras de $ZnFe_2O_4$. Se ha observado que un aumento en la concentración del agente precipitante da lugar a partículas de menor tamaño. Además, cuando se emplea etilenglicol como disolvente, una mayor concentración de KOH produce partículas más redondeadas.

- Para las mismas condiciones de síntesis se obtienen menores tamaños de partícula en el caso de las muestras de CoFe_2O_4 aun para los tiempos de reacción más largos empleados. El rango de tamaños que se consigue al variar el tiempo es más estrecho que para las ferritas de Co y Ni y en este último caso, el crecimiento con el tiempo está limitado por la concentración de KOH que se ha empleado en la síntesis.

La formación de la ferrita en las condiciones hidrotermales ocurre probablemente por un mecanismo de disolución-cristalización y crecimiento de los núcleos a partir de los hidróxidos precipitados.¹ El tamaño de partícula está directamente relacionado con las velocidades relativas de nucleación y crecimiento, y el obtener una distribución de tamaños estrecha requiere la separación en el tiempo de estas dos etapas. La velocidad de nucleación condiciona el número de núcleos formados y su separación en la disolución, y ambos factores pueden afectar al crecimiento. Si la nucleación es rápida, se forma un gran número de núcleos con lo que la disolución se empobrece en precursores y esto limita el crecimiento.² Al mismo tiempo, como la concentración de núcleos es alta, las pequeñas distancias de separación favorecen su asociación y el crecimiento de las partículas. Por tanto, el tamaño de las partículas depende de las condiciones de síntesis que afectan a las velocidades de nucleación y crecimiento y también del mecanismo de crecimiento. Un mecanismo de crecimiento implicando la asociación de núcleos generalmente da lugar a sólidos amorfos. Por el contrario, la obtención de partículas cristalinas y a partir de disoluciones diluidas, parece responder más bien a un mecanismo de crecimiento controlado por la difusión en la superficie de las partículas de especies procedentes de la disolución. Si se asume este mecanismo de crecimiento, una nucleación rápida debe dar lugar a partículas de menor tamaño. Los resultados obtenidos para las nanopartículas de MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}) indican que el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de síntesis y la concentración de precursores. Por lo tanto, el proceso de nucleación debe ser lento de forma que se crean pocos núcleos capaces de crecer al aumentar el tiempo de reacción a expensas de las especies en disolución. Las concentraciones de precursores empleadas 10^{-4} y 10^{-5} mol/mL, probablemente son suficientemente diluidas como para que la nucleación sea lenta y esto justificaría que las partículas puedan alcanzar tamaños mayores al aumentar la concentración de precursores. El efecto de la temperatura se puede deber a dos causas: en primer lugar, teniendo en

cuenta que para muchos óxidos metálicos a pH alcalino, la solubilidad aumenta con la temperatura alcanzado un valor máximo,³ una mayor solubilidad implica que sólo algunos núcleos consiguen alcanzar un tamaño que les permite seguir creciendo porque los más pequeños se disuelven y por tanto las partículas son de mayor tamaño al aumentar la temperatura de síntesis. Por otra parte, un aumento de la temperatura puede favorecer el crecimiento más que la nucleación, lo que también conduciría a partículas mayores al aumentar la temperatura.⁴

El efecto de la concentración de precursores se puede explicar teniendo en cuenta que como las disoluciones son muy diluidas, la nucleación y crecimiento no están completamente separadas, de forma que la disolución de las partículas más pequeñas da lugar a la formación de nuevos núcleos que pueden crecer más a medida que la disolución está más concentrada. Por otra parte, resultados similares se han obtenido en la preparación de bohemita por síntesis solvotermal y el aumento del tamaño al aumentar la concentración se ha justificado considerando que el aumento de la concentración conduce a una disminución del pH. En este sentido nuestros resultados indican que se obtienen partículas de menor tamaño cuando aumenta la concentración de KOH .⁵

Los cationes metálicos en la disolución están coordinados con moléculas de disolvente de agua y especies OH^- . Estos grupos coordinados afectan al crecimiento de los núcleos, de forma que una concentración más alta de grupos OH^- puede dar lugar a la formación de mayor número de núcleos. También las moléculas de disolvente afectan al tamaño de partícula ya que pueden actuar como grupos que pasivan la superficie, dependiendo de su capacidad de coordinación y tamaño molecular, limitando el crecimiento.⁶

III.3 Evaluación del grado de inversión en partículas de MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+})

III.3.1 Estudio mediante difracción de rayos X

Nanopartículas de ZnFe_2O_4

La relación de intensidades de las reflexiones (220) y (400) puede proporcionar información cualitativa acerca de la distribución de los iones Zn^{2+} y Fe^{3+} en los huecos tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela.⁷ De los diagramas de difracción se puede deducir una relación de intensidades (220)/(400) para la muestra obtenida por el método cerámico en torno a 2.25, mientras que para las muestras con tamaño de partícula nanométrico, el valor de esta relación es menor de 2.00. Esto está de acuerdo con una distribución catiónica próxima a la correspondiente a la espinela normal para la muestra obtenida por el método cerámico y una distribución catiónica más desordenada, es decir, mayor grado de inversión, en el caso de las muestras con tamaño de partícula nanométrico. Sin embargo, como los máximos de difracción de las muestras de partículas nanométricas son anchos, es difícil en muchos casos deducir la relación de intensidades de forma que se puedan establecer diferencias en el grado de inversión.

Nanopartículas de CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 .

En el caso de las muestras de CoFe_2O_4 (Figura III.7 y Figura III.8) y NiFe_2O_4 (Figura III.12 y Figura III.13), la relación de intensidades de los máximos de difracción 220/400, entre 1.0 y 1.5, es menor que la obtenida para las muestras de ZnFe_2O_4 , ya que en las primeras la distribución catiónica es similar a la de la espinela inversa. A diferencia de lo que se observa en las muestras de ZnFe_2O_4 , en el caso de las muestras de CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , tanto la muestra obtenida por el método cerámico como las de tamaño de partícula nanométrico, presentan una relación de intensidades similar.

III.3.2 Estudio mediante absorción de rayos X

Nanopartículas de $ZnFe_2O_4$

En la Figura III.16 se muestran los espectros normalizados XANES en el borde K del Zn, correspondientes a la muestra obtenida por el método cerámico y a las muestras con tamaño de partícula nanométrico $ZnEG_c4$, $ZnEG_c10$, $ZnEG14b$ y $ZnEG19$. Estos espectros se deben a transiciones electrónicas entre el nivel interno 1s y niveles p vacíos en el Zn.

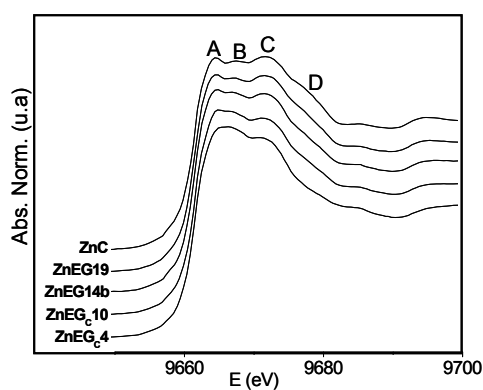


Figura III.16. Espectros XANES normalizados en el borde K del Zn de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

El espectro correspondiente a la muestra ZnC se tomó como referencia para comparar el resto de las muestras que deben tener mayor grado de inversión debido al reducido tamaño de partícula. Los espectros XANES en el borde K del Zn pueden descomponerse en tres picos bien resueltos A, B y C a 9664, 9668 y 9672 eV y un hombro D a 9677 eV junto con otras estructuras adicionales a más altas energías. En el caso de las muestras obtenidas por el método solvotermal, se observa una evolución en el perfil del espectro así como un desplazamiento de las posiciones de los picos a más bajos valores de energía cuando el tamaño de partícula disminuye de 200 nm (muestra ZnC) a 4 nm (muestra $ZnEG_c4$) (Figura III.16). Se puede observar una disminución de la intensidad del pico B y un aumento de la intensidad del hombro D al aumentar el tamaño de partícula (comparar espectros de las muestras $ZnEG_c4$ y ZnC). El aumento de la intensidad del

hombro D se debe a que la probabilidad de las transiciones electrónicas que originan esta banda es mayor al aumentar el número de átomos de Zn en huecos tetraédricos, es decir, cuanto menor es el grado de inversión.⁸ Esto indica que el grado de inversión debe aumentar al disminuir el tamaño de las partículas.

En la Figura III.17 se muestran los espectros XANES normalizados en el borde K del Fe correspondientes a la muestra obtenida por el método cerámico y a las muestras con tamaño de partícula nanométrico.

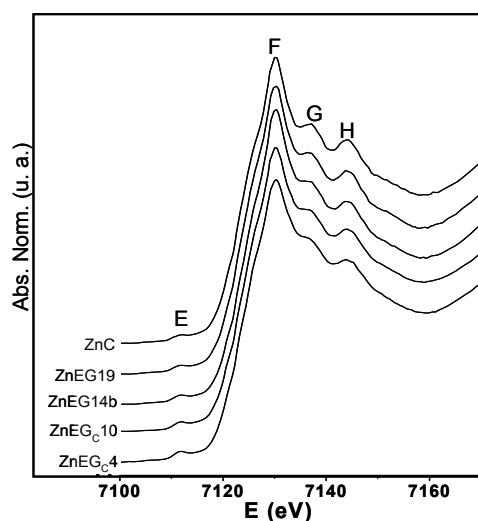


Figura III.17. Espectros XANES normalizados en el borde K del Fe de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

Como se puede observar, los espectros están formados principalmente por cuatro picos E, F, G y H a 7112, 7130, 7136 y 7143 eV respectivamente. Al disminuir el tamaño de partícula se observa un ensanchamiento de los picos y un aumento de la intensidad de los picos G y H respecto al pico F. Esto probablemente se debe al desorden de la distribución catiónica, creciente al disminuir el tamaño de partícula, ya que la energía de las transiciones depende en cada caso de la longitud de enlace.⁸ Los espectros XANES en el borde K del Fe, presentan una zona de energía que ofrece información muy útil para evaluar no sólo el estado de oxidación de los átomos de Fe, sino también el grado de inversión. El pico E (Figura III.17) llamado prepico (Figura III.18) tiene su origen en las transiciones cuadrupolares $1s \rightarrow 3d$ prohibidas por las reglas de selección dipolares y presenta por tanto una intensidad muy débil.

Sin embargo, se observa un aumento de la intensidad del prepico cuando parte de los átomos de Fe ocupan los huecos A que no son centrosimétricos, debido a la hibridación 3d-4p.⁹

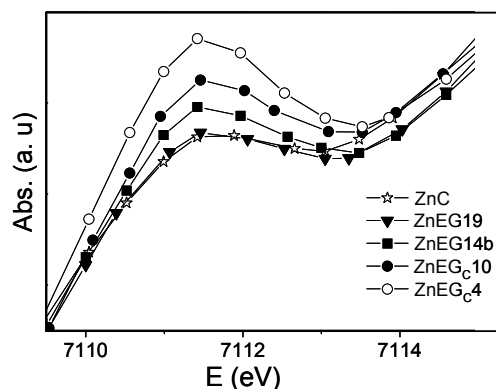


Figura III.18 Ampliación del prepico del espectro XANES en el borde K del Fe de la muestra cerámica junto con los de las muestras obtenidas por el método solvotermal.

Además, la posición del prepico para todas las muestras es compatible con el estado de oxidación Fe^{3+} en la ferrita.¹⁰ Comparando la intensidad de los prepicos correspondientes a los espectros de las muestras $ZnEG_c4$, $ZnEG_c10$, $ZnEG14b$ y $ZnEG19$ con la intensidad del prepico de la muestra ZnC , se puede observar que en las muestras $ZnEG19$ y ZnC es muy parecida, lo que indica que la muestra $ZnEG19$ debe presentar bajo grado de inversión. A medida que el tamaño de partícula se reduce (de la muestra $ZnEG19$ a la $ZnEG_c4$), más átomos Fe ocupan los huecos A, es decir, aumenta el grado de inversión produciendo un aumento de la intensidad del prepico. El orden del grado de inversión de la estructura espinela en las muestras estudiadas es: $ZnC < ZnEG19 < ZnEG14b < ZnEG_c10 < ZnEG_c4$.

La transformada de Fourier (TF) de la señal EXAFS $\kappa^3 \cdot \chi(\kappa)$ en los bordes del Zn y Fe sin corrección de fase, correspondientes a las muestras ZnC , $ZnEG_c4$, $ZnEG_c10$, $ZnEG14b$ y $ZnEG19$ se muestran en la Figura III.19. Los parámetros estructurales obtenidos del análisis EXAFS se presentan en las Tablas III.4 y III.5. Las transformadas de Fourier de los perfiles EXAFS en los bordes K del Zn y Fe (Figura III.19) muestran picos intensos para valores del espacio r por debajo de 4 Å y picos menos intensos a valores más altos de r que corresponden a la retrodispersión fotoelectrónica de las esferas atómicas más

alejadas. Se puede observar un pico intenso entorno a 1.5 Å que es debido a la retrodispersión de las esferas de coordinación más cercanas de los cationes en huecos A (cuatro oxígenos) y B (seis oxígenos).

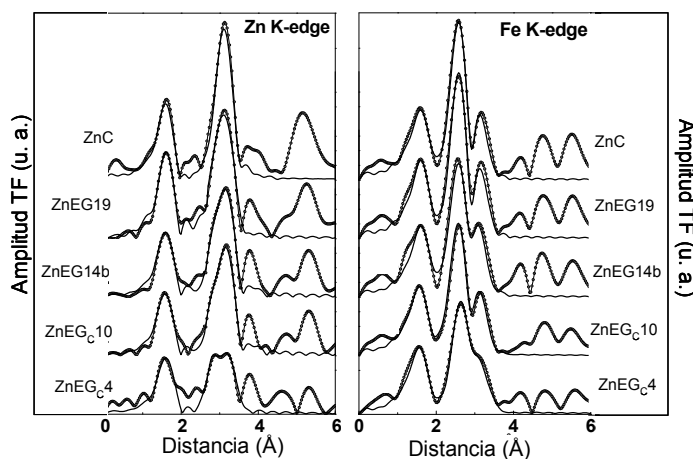


Figura III.19. Transformadas de Fourier de los espectros EXAFS en el borde K del Zn y Fe de muestra obtenida por el método cerámico junto con las obtenidas por el método solvotermal.

En el rango del espacio r de 2 – 4 Å, los picos se deben a la retrodispersión de sucesivos vecinos más próximos y la estructura del pico depende de si el átomo central ocupa un hueco octaédrico o tetraédrico. Si se atribuyen posiciones convencionales para los cationes Zn y Fe correspondientes a huecos A y B respectivamente, se puede observar en las TF que la intensidad del pico a 2.7 Å es proporcional a la coordinación del catión en los sitios B con otros cationes también en sitios B y la intensidad del pico situado a 3.2 Å depende de la cantidad de pares de distribución de huecos A-A, B-A, y A-B. La intensidad de los picos TF disminuye al disminuir el tamaño de partícula, lo que indica una disminución en la coordinación en los átomos metálicos. Esto se debe a que al disminuir el tamaño de partícula hay una mayor proporción de átomos en la superficie con menor coordinación y se hace más apreciable en las esferas de coordinación más alejadas.¹¹ En el borde K del Fe, una reducción visible del pico a 2.7 Å (acompañado por un ensanchamiento del pico intenso a 3.2 Å) al disminuir el tamaño de partícula, sugiere una contribución diferente de otras geometrías cercanas a los cationes Fe. Esta evolución

Tabla III.4. Parámetros estructurales obtenidos del el análisis de los espectros EXAFS en el borde K del Zn^a

Muestra (borde K, Zn)	Esfera	N _j	R _j (Å)	s _i ² (Å ⁻²)	Muestra (borde K, Zn)	Esfera	N _j	R _j (Å)	s _i ² (Å ⁻²)
ZnC	O	4.0	1.98	0.0050	ZnEG _C 10	O	3.9	1.99	0.0064
	Fe	12.0	3.52	0.0043		Fe	10.7	3.54	0.0046
	O	12.0	3.40	0.0017		O	10.7	3.40	0.0015
	Zn	4.0	3.68	0.0072		Zn	3.1	3.59	0.0058
ZnEG19	O	4.0	2.00	0.0052	ZnEG _C 4	Fe	1.3	3.13	0.0046
	Fe	11.3	3.51	0.0048		O	3.5	2.01	0.0073
	O	12.0	3.39	0.0016		Fe	9.0	3.45	0.0110
	Zn	4.0	3.65	0.0070		O	9.7	3.38	0.0040
	Fe	1.2	3.07	0.0048		Zn	2.7	3.53	0.0067
ZnEG14b	O	4.0	2.00	0.0065		Fe	1.3	3.08	0.0110
	Fe	11.4	3.54	0.0053					
	O	12.0	3.36	0.0020					
	Zn	4.0	3.72	0.0080					
	Fe	1.3	3.10	0.0053					

^a En negrita se muestra la contribución añadida al promedio de la coordinación por parte de los iones Fe^{3+} en los huecos tetraédricos.

está más marcada en las TF del borde K del Zn, en las que el pico situado a 2.7 Å aumenta, seguido de una reducción en la intensidad del pico situado a 3.2 Å. En este caso, la esfera que aparece a 2.7 Å se puede asociar a vecinos Fe situados a una distancia de 3.1 Å como una contribución añadida a los cationes Zn en los huecos octaédricos.

Como se muestra en las Tablas III.4 y III.5, se ha introducido un pico adicional que corresponde a la esfera de vecinos Fe en torno a 3.0-3.1 Å de la contribución de átomos Zn localizados en los sitios B. Hay una reducción visible del número de vecinos identificados en el bulk, debido a una disminución del tamaño de partícula, mientras que la esfera de Fe, contribución añadida de átomos Zn situados en huecos B, permanece casi constante incluso con la disminución del tamaño de partícula. De esta forma, la relación números de coordinación de la esfera de Fe, indicativo de los cationes Zn en huecos B, y el número de vecinos de las esferas correspondientes a cationes Zn en geometría A, aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye. Los perfiles tan evolucionados

de las TF de la muestra $ZnEG_C4$ revela no sólo el elevado intercambio catiónico entre Fe en B y Zn en A, sino también la reducción en el número de coordinación medio debido a su pequeño tamaño de partícula.

Tabla III.5. Parámetros estructurales obtenidos tras el análisis de los espectros EXAFS en el borde K del Fe.

Muestra (borde K, Fe)	Esfera	N_j	R_j (Å)	s_l^2 (Å ⁻²)	Muestra (borde K, Fe)	Esfera	N_j	R_j (Å)	s_l^2 (Å ⁻²)
ZnC	O	6.0	2.01	0.0085	$ZnEG_C10$	O	5.8	1.99	0.0081
	Fe	6.0	2.97	0.0054		Fe	5.6	2.97	0.0061
	O	1.5	3.36	0.0104		O	1.3	3.43	0.0050
	Zn	6.0	3.49	0.0085		Zn	5.0	3.47	0.0079
	O	6.0	3.66	0.0104		O	4.6	3.64	0.0050
$ZnEG_{19}$	O	6.0	2.01	0.0075	$ZnEG_C4$	O	4.9	1.97	0.0097
	Fe	6.0	2.97	0.0050		Fe	4.9	2.98	0.0067
	O	1.5	3.36	0.0090		O	0.8	3.36	0.0050
	Zn	6.0	3.48	0.0075		Zn	4.7	3.42	0.0074
	O	6.0	3.60	0.0090		O	3.2	3.58	0.0011
$ZnEG_{14}$	O	6.0	2.01	0.0086	$ZnEG_C4$	O	0.8	3.36	0.0050
	Fe	6.0	2.97	0.0066		Zn	4.7	3.42	0.0074
	O	1.5	3.43	0.0030		O	3.2	3.58	0.0011
	Zn	6.0	3.45	0.0084					
	O	6.0	3.64	0.0050					

Nanopartículas de $CoFe_2O_4$

También se realizaron medidas de absorción de rayos X en muestras de $CoFe_2O_4$ preparadas en distintas condiciones y con distinto tamaño de partícula. En la Figura III.20 y Figura III.21 se muestran los espectros normalizados XANES en el borde K del Co y Fe respectivamente, correspondientes a la muestra obtenida por el método cerámico y a las muestras con tamaño de partícula nanométrico, en un orden creciente del grado de inversión ($CoC \rightarrow CoA11$) determinado a partir de la intensidad del prepico como se verá más adelante. En la Figura III.22 se muestra el prepico correspondiente al espectro

XANES del borde K del Fe cuya intensidad es proporcional a la cantidad de Fe^{3+} alojados en tetraedros.

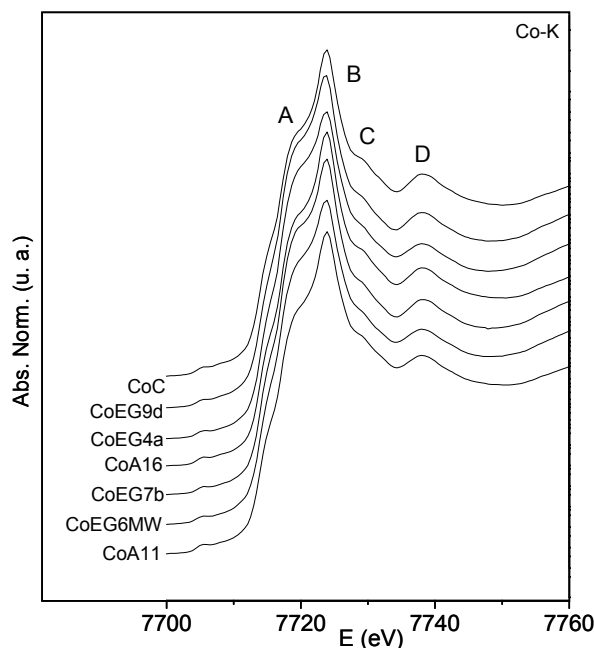


Figura III.20 Espectros XANES normalizados en el borde K del Co de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

La evolución de los perfiles de los espectros XANES tanto en el borde K del Fe como del Co sirve para evaluar cualitativamente la distribución catiónica de las muestras. Los espectros XANES del borde K del Co (Figura III.20) se pueden descomponer en cuatro picos A, B, C y D situados a 7719, 7725, 7730 y 7740 eV que están de acuerdo con los valores recogidos para óxidos de Co^{2+} .^{12,13} Al aumentar el desorden catiónico se observa una disminución de la intensidad del pico A y C. Los espectros correspondientes al borde K del Fe (Figura III.21) presentan un cambio acusado en la intensidad del pico G y del prepico (Figura III.22), que disminuye al aumentar el grado de inversión. La intensidad del prepico es mayor en el caso de la muestra obtenida por el método cerámico, lo que indica que es la que posee una mayor proporción de cationes Fe^{3+} en sitios tetraédricos, es decir, es la que presenta una estructura espinela más próxima a la inversa $(Fe)[CoFe]O_4$. Teniendo en cuenta que en el caso de las muestras con una estructura mixta $(Fe_{1-x}Co_x)[Co_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ una disminución de la intensidad del prepico indica un aumento del grado de inversión, el orden del grado de inversión que se ha encontrado para las

muestras estudiadas es: $CoC < CoEG9d < CoEG4a \sim CoA16 \sim CoEG7b \sim CoEG6MW \sim CoA11$. Se observa por tanto que no hay una dependencia del grado de inversión con el tamaño de partícula como ocurre en las muestras de $ZnFe_2O_4$.

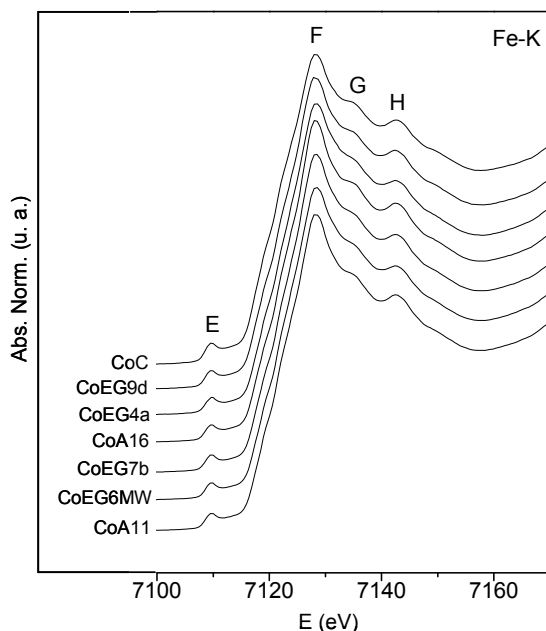


Figura III.21. Espectros XANES normalizados en el borde K del Fe de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

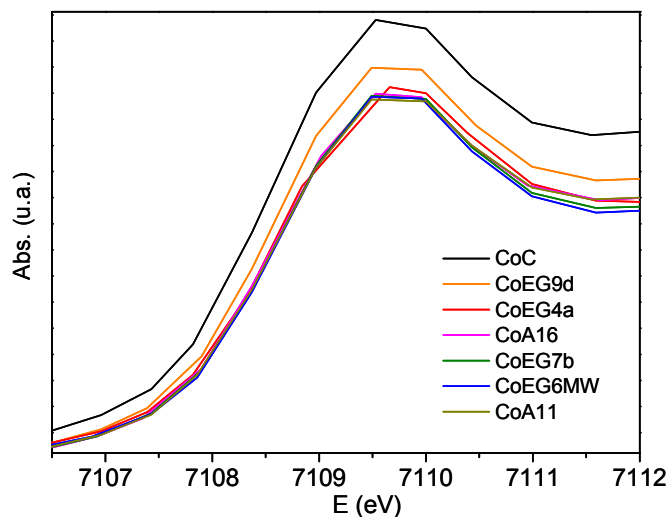


Figura III.22. Ampliación del prepico del espectro XANES en el borde K del Fe de la muestra obtenida por el método cerámico junto con los de las muestras obtenidas por el método solvotermal.

Nanopartículas NiFe_2O_4

Se han realizado medidas de absorción de rayos X en muestras de NiFe_2O_4 preparadas en distintas condiciones y con distinto tamaño de partícula. En la Figura III.23 y Figura III.24 se muestran los espectros normalizados XANES en el borde K del Ni y Fe respectivamente, correspondientes a la muestra obtenida por el método cerámico y a las muestras con tamaño de partícula nanométrico. En la Figura III.25 se muestra el prepico correspondiente al espectro XANES del Fe cuya intensidad es proporcional a la cantidad de Fe^{3+} alojado en tetraedros.

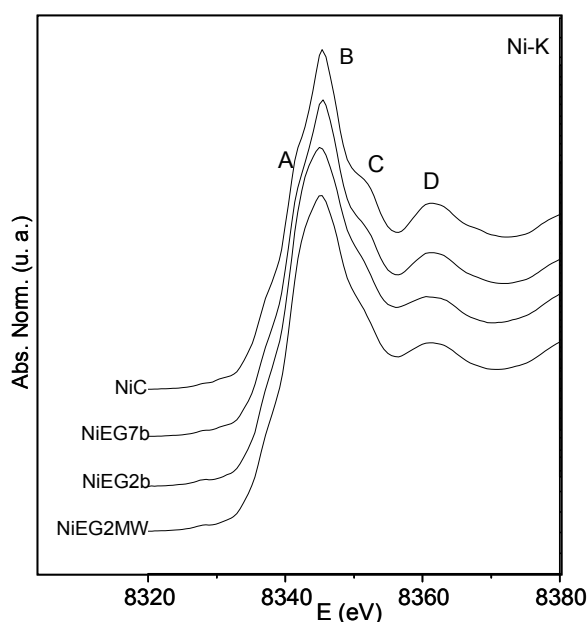


Figura III.23. Espectros XANES normalizados en el borde K del Ni de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

Los espectros XANES del borde K del Ni (Figura III.23) pueden describirse por cuatro picos A, B, C y D situados a 8340, 8345, 8350 y 8360 eV.¹⁴ Se observa una disminución de los máximos B y C respecto al máximo A al disminuir el tamaño de partícula. Los espectros correspondientes al borde K del Fe (Figura III.24) presentan una disminución gradual en la intensidad del máximo G y en la intensidad del prepico al disminuir el tamaño de partícula. La intensidad del prepico es mayor en el caso de la muestra NiC indicando que es la que presenta una mayor proporción de cationes Fe^{3+} en sitios

tetraédricos, es decir, es la que presenta una estructura espinela más próxima a la inversa $(Fe)[NiFe]O_4$.

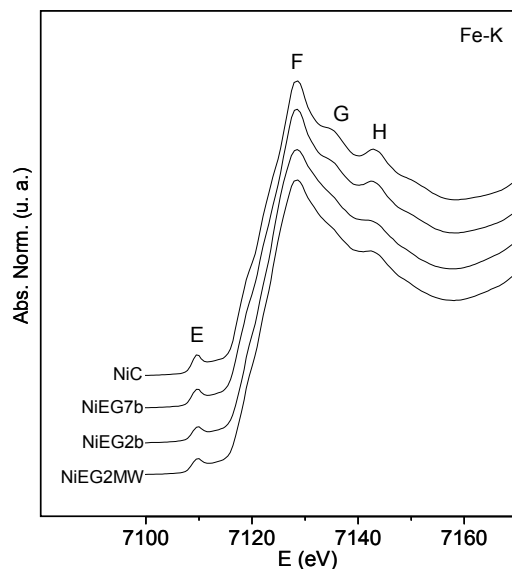


Figura III.24. Espectros XANES normalizados en el borde K del Fe de la muestra obtenida por el método cerámico junto con las muestras obtenidas por el método solvotermal.

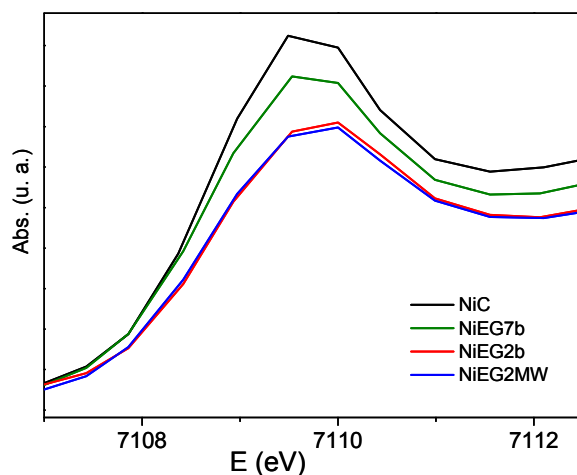


Figura III.25. Ampliación del prepico del espectro XANES en el borde K del Fe de la muestra obtenida por el método cerámico junto con los de las muestras obtenidas por el método solvotermal.

Se puede establecer el siguiente orden en cuanto al grado de inversión de la estructura espinela mixta $(Fe_{1-x}Ni_x)[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$: $NiC < NiEG7b < NiEG2b \sim NiEG2MW$.

III.3.3 Estudio mediante difracción de neutrones

Nanopartículas de $ZnFe_2O_4$

Se ha realizado un estudio por difracción de neutrones a temperatura ambiente de las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal tradicional (muestras ZnEG_C4, ZnEG11a y ZnEG19) y el método solvotermal empleando radiación microondas (muestra ZnEG14MW). Se ha calculado el grado de inversión de cada muestra, y en base al valor obtenido, se ha realizado un análisis del comportamiento magnético de cada una de ellas. Los resultados se muestran en el capítulo correspondiente a las propiedades magnéticas.

En la Figura III.26 se muestran los diagramas de difracción de neutrones junto con los resultados del refinamiento por el método Rietveld para cada muestra.

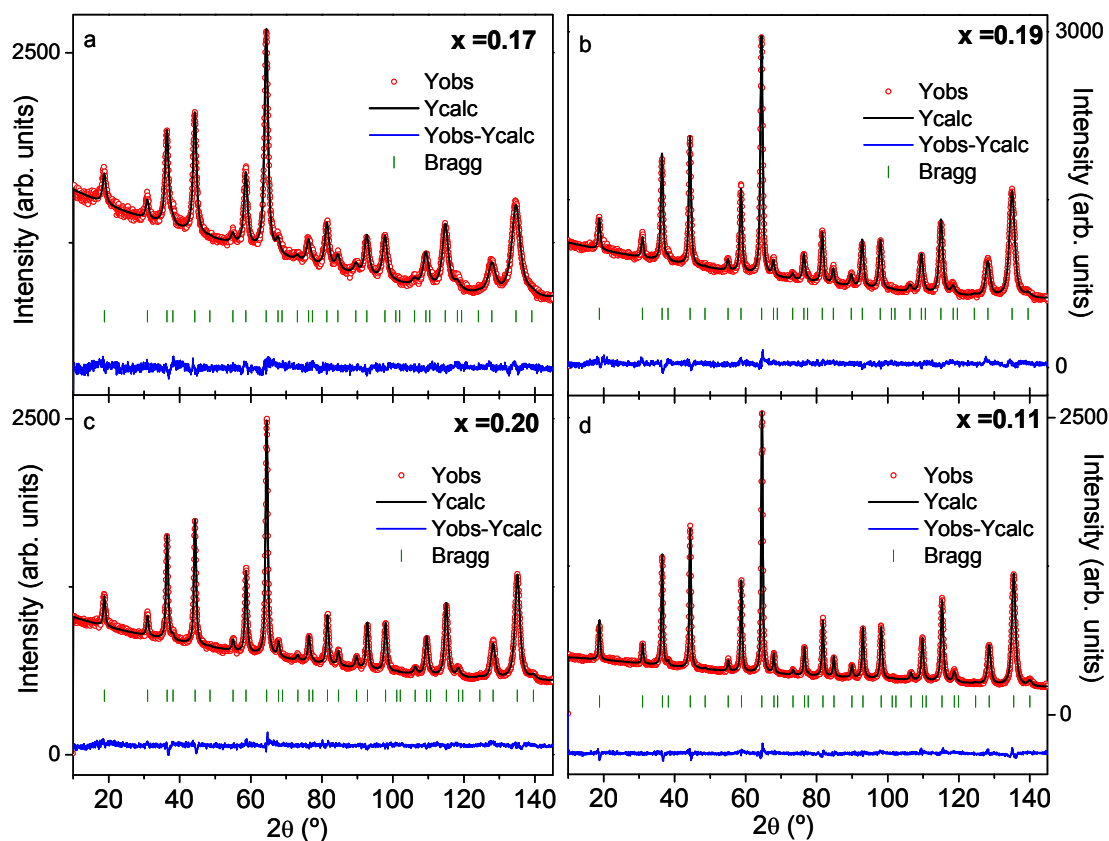


Figura III.26. Refinamiento Rietveld de los diagramas de difracción de neutrones obtenidos a temperatura ambiente de las muestras ZnEG_C4 (a), ZnEG11a (b), ZnEG14MW (c) y ZnEG19 (d).

Los diagramas de difracción se refinaron tomando como grupo espacial el $Fd\bar{3}m$ y las ocupaciones fueron correlacionadas entre los cationes que ocupan las mismas posiciones en la red cristalina y entre los huecos A y B. Las ocupaciones refinadas y el factor de ajuste para cada muestra, se recogen en la Tabla III.6.

El parámetro de celda y la distribución catiónica correspondientes a una espinela mixta obtenidos del refinamiento de los diagramas se recogen en la Tabla III.7 y la evolución del grado de inversión y del parámetro de celda con el tamaño de partícula se muestra en la Figura III.27.

Tabla III.6. Ocupaciones y parámetro de ajuste (χ) obtenidos del refinamiento Rietveld para las muestras obtenidas por el método solvotermal tradicional y el método solvotermal por microondas.

Átomo	Sitio	Muestra			
		ZnEG _c 4	ZnEG11a	ZnEG14MW	ZnEG19
Zn _A (1)	8a	0.840(8)	0.809(6)	0.802(6)	0.887(5)
Fe _A (1)	8a	0.160(8)	0.191(6)	0.198(6)	0.113(5)
Fe _B (1)	16d	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe _B (2)	16d	0.420(4)	0.404(3)	0.401(3)	0.4434(24)
Zn _B (1)	16d	0.080(4)	0.096(3)	0.099(3)	0.0566(24)
O	32e	1	1	1	1
χ^2		1.890	1.932	1.928	2.300

Como se puede observar en la Tabla III.7 y Figura III.27, la muestra ZnEG14MW, presenta un grado de inversión ligeramente superior ($x = 0.20$) al resto de las muestras, lo que parece indicar, teniendo en cuenta el tamaño de partícula (14 nm), que la energía microondas suministrada durante la síntesis induce una distribución catiónica más desordenada en la estructura espinela. Estos resultados están en acuerdo con estudios previos sobre la influencia de las condiciones de síntesis en el grado de inversión.¹⁵ Además, el grado de inversión aumenta de la muestra ZnEG19 a la ZnEG11a, hecho que es consistente con la tendencia general del aumento de este parámetro al reducir el tamaño de partícula como se ha estudiado en trabajos previos.^{16,17} Sin embargo, la muestra ZnEG_c4 presenta un grado de inversión más bajo de lo esperado probablemente

debido a su tamaño de partícula tan reducido. Como han indicado algunos autores teniendo en cuenta resultados de medidas de XPS, la superficie de la partícula parece presentar un menor grado de inversión que el interior^{18,19} debido a que la reorganización estructural es relativamente fácil en la superficie, ya que los cationes superficiales pueden

Tabla III.7. Distribución catiónica, parámetro de red y grado de inversión de las muestras obtenidas por el método solvothermal tradicional y el método solvothermal con radiación

Muestra	Distribución Catiónica	a (Å)	x
ZnEG _C 4	$(Zn_{0.83}Fe_{0.17})[Fe_{1.83}Zn_{0.17}]O_4$	8.46498(15)	0.17
ZnEG11a	$(Zn_{0.81}Fe_{0.19})[Fe_{1.81}Zn_{0.19}]O_4$	8.45367(10)	0.19
ZnEG14MW	$(Zn_{0.80}Fe_{0.20})[Fe_{1.80}Zn_{0.20}]O_4$	8.45256(10)	0.20
ZnEG19	$(Zn_{0.89}Fe_{0.11})[Fe_{1.89}Zn_{0.11}]O_4$	8.44085(10)	0.11

satisfacer su falta de coordinación gracias a las especies de la atmósfera que la rodea.^{18,19} En las muestras de $ZnFe_2O_4$, a medida que disminuye el tamaño de partícula aumenta la proporción de cationes Zn^{2+} en huecos octaédricos, pero al mismo tiempo, como aumenta la relación superficie/volumen, hay un mayor número de cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} superficiales. Los cationes Fe^{3+} tienden a satisfacer su coordinación octaédrica mediante la unión a especies atmosféricas mientras que los cationes Zn^{2+} como son estables en coordinación tetraédrica, no tienden a aumentar su coordinación. Por lo tanto, para partículas suficientemente pequeñas, como las de la muestra ZnEG_C4, puede observarse un grado de inversión anormalmente bajo debido al efecto de la superficie.

En la Figura III.27 se puede ver que el parámetro de celda aumenta con la reducción del tamaño de partícula desde en comparación con el valor correspondiente al material masivo. Al aumentar la relación superficie/volumen, el desorden superficial junto con las vibraciones de la red debilitan el enlace y esto da lugar a una expansión del parámetro de celda.²⁰ La muestra ZnEG19 es la única que presenta el parámetro de red característico de la espinela normal ($a = 8.44$ Å). Su tamaño relativamente grande junto con una distribución catiónica casi inalterada respecto a la espinela normal $ZnFe_2O_4$, permiten que en esta muestra se conserve el parámetro de red. Las muestras ZnEG11a y ZnEG14MW presentan un parámetro de red mayor, $a = 8.45367(10)$ y $a = 8.45256(10)$ Å, respectivamente, de acuerdo con una distribución catiónica más desordenada y un menor

tamaño de partícula. Además, en el caso de la muestra ZnEG14MW el valor de a ligeramente mayor, podría estar relacionado con una distribución catiónica más desordenada. En el caso de la muestra ZnEG_C4, tanto el desorden catiónico como el reducido tamaño de partícula, contribuyen al aumento del parámetro de red. Ambos efectos,^{20,21} justifican el valor obtenido de $a = 8.46498(15)$ Å.

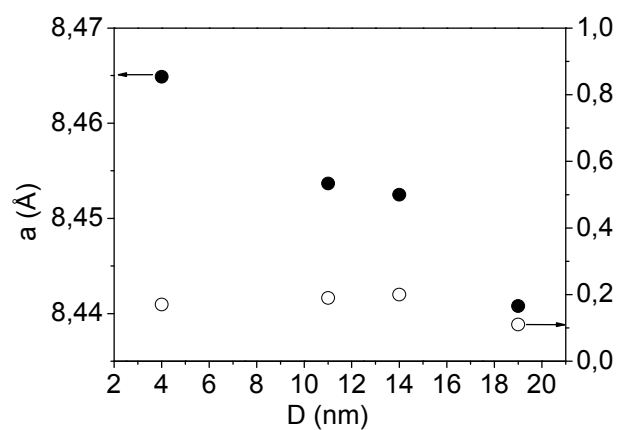


Figura III.27. Dependencia del parámetro de red y del grado de inversión con el tamaño de partícula.

III.3.4 Estudio mediante espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer bajo campo ofrece la posibilidad de calcular el grado de inversión de la estructura espinela mediante la ec. II.5 una vez realizado el ajuste del espectro a dos subespectros correspondientes a las dos subredes magnéticas. Las medidas se realizaron en muestras que presentan un campo molecular intenso de forma que la estructura magnética no sufre ninguna modificación interna al aplicar el campo, solamente gira hacia el campo. Se escogieron las muestras de $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ con distinto tamaño de partícula (CoC, CoEG4a, CoA16, NiC, NiEG7b, NiEG12). Los espectros, se registraron a una temperatura de 4.2 K con un campo aplicado de 7 T y sin campo. En los espectros se observan dos sextetes ya que la temperatura de registro es menor a la de bloqueo y por tanto se observan las 6 líneas características del campo magnético hiperfino correspondiente al estado ferrimagnético.

Partículas de $CoFe_2O_4$

Se registraron espectros sin campo a 4.2 K de las muestras CoC, CoEG4a y CoA16 (Figura III.28) que se ajustaron a dos sextetes. Sin embargo, debido a que ambos subespectros están solapados, la relación entre ambos no se puede determinar con precisión y por tanto no se puede emplear para calcular el grado de inversión. Los valores similares de los parámetros de desplazamiento isomérico ($D.I./_{\alpha-Fe}$) y campo efectivo (H_{ef}) correspondientes a los espectros sin campo para cada muestra (Tabla III.8), indican que las tres muestras deben tener estructuras magnéticas muy similares. La asignación de cada sextete a los sitios A o B se hizo en base a los valores de D.I obtenidos, ya que el de menor valor corresponde a los sitios A y el de mayor valor a los sitios B.²²

Con objeto de determinar el grado de inversión, se registraron espectros a 4.2 K bajo campo de 7 T de las mismas muestras (Figura III.28). Como se puede observar en la Figura III.28, los espectros obtenidos bajo campo se resuelven en dos sextetes ($H_{ef} = (H_{hf} \pm 7) T$). Los parámetros encontrados en el ajuste a dos sextetes de cada uno de los espectros obtenidos bajo campo, se recogen en la Tabla III.9. En esta Tabla, se muestra también la distribución catiónica media estimada a partir del valor de α .

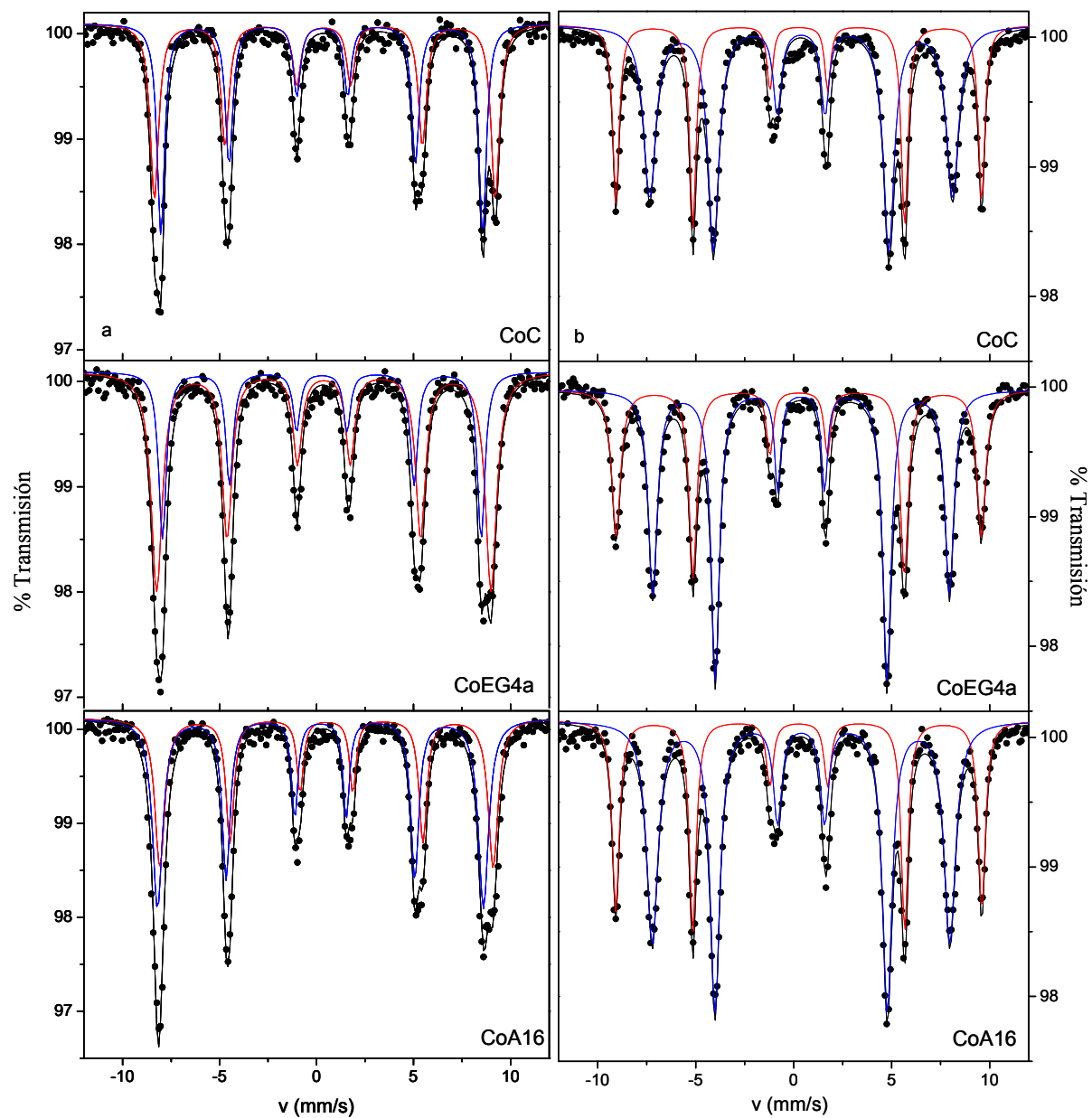


Figura III.28. Espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas en distintas condiciones, realizados a 4.2 K con un campo externo nulo (a) y bajo campo de 7 T perpendicular a los rayos γ (b).

Se puede considerar que no hay ningún tipo de canting entre los campos hiperfinos de las dos subredes y el campo externo para ninguna muestra ya que la relación de las áreas de

Tabla III.8 Parámetros Mössbauer correspondientes a los espectros registrados sin campo de las muestras de CoFe_2O_4 obtenidas en distintas condiciones.

Muestra		H_{hf} (T)	$D.I./\alpha\text{-Fe}$ (mm/s)
CoC	Sitios-A	51.3(3)	0.40(1)
	Sitios-B	54.3(3)	0.51(1)
CoEG4a	Sitios-A	51.0(3)	0.40(1)
	Sitios-B	53.6(2)	0.48(1)
CoA16	Sitios-A	51.2(3)	0.38(1)
	Sitios-B	53.8(3)	0.51(1)

las intensidades $A_{2,5}/A_{3,4} \approx 4$ para ambos subespectros y la diferencia entre el campo hiperfino obtenido del espectro sin campo con el efectivo obtenido del espectro con campo es próximo al campo aplicado de 7 T.^{22,23} Los valores obtenidos del grado de inversión están en acuerdo con los análisis hechos de las medidas de XAS.

Tabla III.9 Parámetros de Mössbauer correspondientes a los espectros realizados bajo campo de 7 T a 4.2 K de las muestras de CoFe_2O_4 obtenidas en distintas condiciones.

Muestra	Sextete	H_{ef} (T)	$D.I./\alpha\text{-Fe}$ (mm/s)	$\alpha=A/B$	Grado de inversión, x	Distribución catiónica media
CoC	Sitios-A	57.6(3)	0.37(1)	0.63(9)	0.23(7)	$(\text{Fe}_{0.77}\text{Co}_{0.23})[\text{Co}_{0.77}\text{Fe}_{1.23}]\text{O}_4$
	Sitios-B	47.7(3)	0.49(1)			
CoEG4a	Sitios-A	57.6(3)	0.37(1)	0.58(9)	0.28(6)	$(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.28})[\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{1.28}]\text{O}_4$
	Sitios-B	46.8(3)	0.49(1)			
CoA16	Sitios-A	58.4(3)	0.37(1)	0.54(5)	0.30(4)	$(\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30})[\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{1.30}]\text{O}_4$
	Sitios-B	44.6(3)	0.49(1)			

Partículas de NiFe_2O_4 .

Se registraron espectros a 4.2 K sin campo y bajo campo de 7 T de las muestras NiC, NiEG7b y NiEG12 (Figura III.29). Todos los espectros presentan dos sextetes ya que se

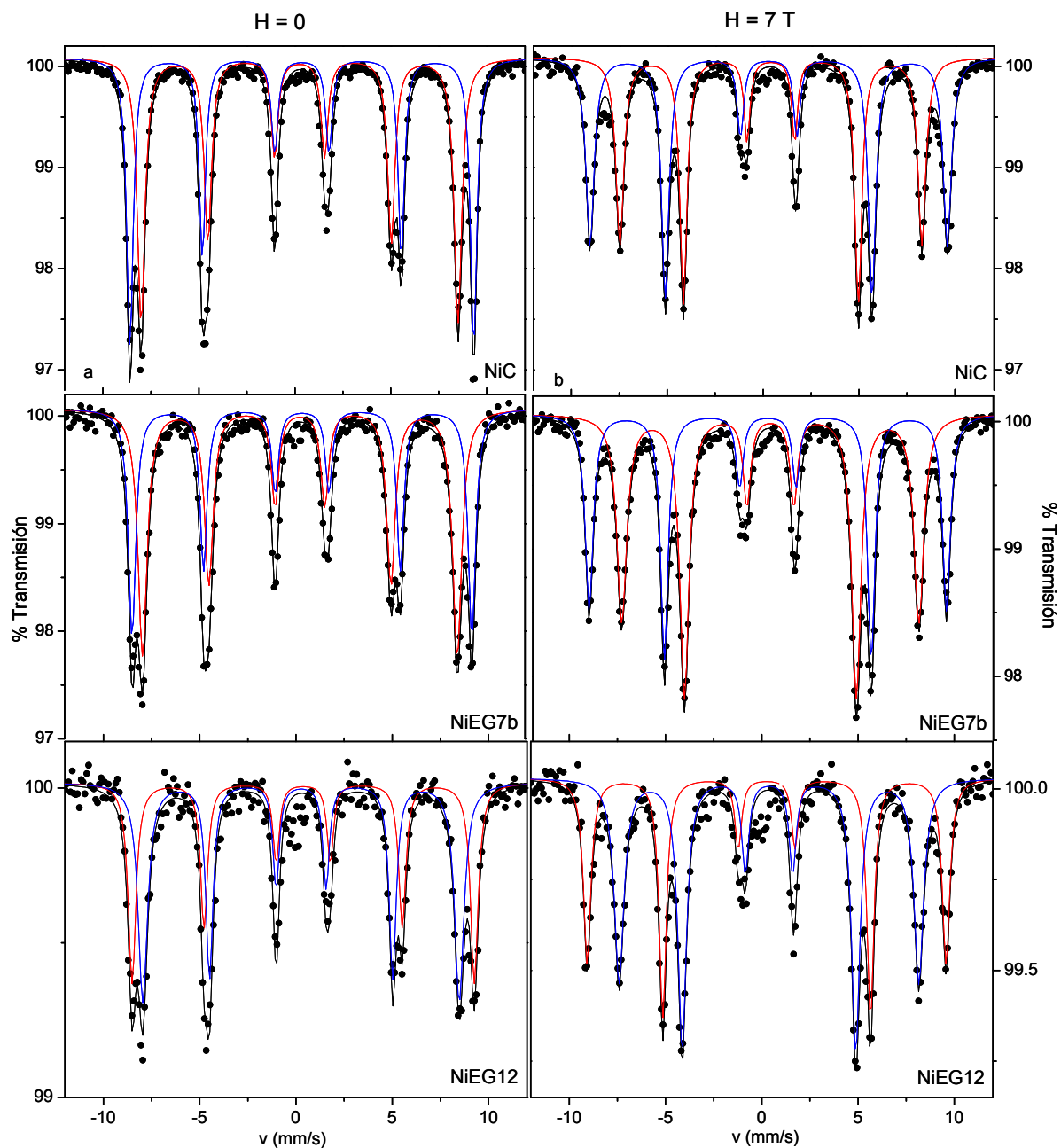


Figura III.29 Espectros Mössbauer realizados a 4.2 K con un campo externo nulo (a) y bajo campo de 7 T perpendicular a los rayos γ (b) correspondientes a las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas en distintas condiciones.

han recogido a una temperatura menor a la de bloqueo. Los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros registrados sin campo se recogen en la Tabla III.10. Los parámetros obtenidos del ajuste a dos sextetes de cada uno de los espectros obtenidos con campo junto con la distribución catiónica media, se recogen en la Tabla III.11. Como se

Tabla III.10 Parámetros Mössbauer correspondientes a los espectros registrados sin campo de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas en distintas condiciones.

Muestra		H_{hf} (T)	$D.I./_{\alpha\text{-Fe}}$ (mm/s)
NiC	Sitios-A	51.0(3)	0.36(1)
	Sitios-B	55.4(3)	0.48(1)
NiEG7b	Sitios-A	50.7(3)	0.38(1)
	Sitios-B	54.7(2)	0.49(1)
NiEG12	Sitios-A	50.1(3)	0.38(1)
	Sitios-B	55.0(3)	0.49(1)

observó en el caso de las muestras de CoFe_2O_4 , los parámetros $D.I./_{\alpha\text{-Fe}}$ y H_{ef} obtenidos de los espectros sin campo son muy similares para las tres muestras lo que indica que deben

Tabla III.11 Parámetros Mössbauer correspondientes a los espectros registrados con campo de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas en distintas condiciones.

Muestra	Sextete	H_{ef} (T)	$D.I./_{\alpha\text{-Fe}}$ (mm/s)	$\alpha=A/B$	Grado de inversión, x	Distribución catiónica media
NiC	Sitios-A	57.5(3)	0.37(1)	1.00	0.00	$(\text{Fe}_{1.00}\text{Ni}_{0.00})[\text{Ni}_{1.00}\text{Fe}_{1.00}]\text{O}_4$
	Sitios-B	48.6(3)	0.48(1)			
NiEG7b	Sitios-A	57.5(3)	0.37(1)	0.72(2)	0.16(2)	$(\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})[\text{Ni}_{0.84}\text{Fe}_{1.16}]\text{O}_4$
	Sitios-B	47.8(3)	0.49(1)			
NiEG12	Sitios-A	57.6(3)	0.37(1)	0.72(5)	0.16(4)	$(\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})[\text{Ni}_{0.84}\text{Fe}_{1.16}]\text{O}_4$
	Sitios-B	48.1(3)	0.49(1)			

tener estructuras magnéticas muy parecidas. Además, se puede considerar que no hay ningún tipo de canting entre los campos correspondientes a cada subred y el campo aplicado ya que la relación de las áreas de las intensidades $A_{2,5}/A_{3,4} \approx 4$ y la diferencia entre el campo hiperfino obtenido del espectro sin campo y el efectivo obtenido del espectro con campo es próximo al campo aplicado de 7 T.^{22,23}

III.3.5 Influencia de la composición, el tamaño de partícula y las condiciones de síntesis en el grado de inversión

A partir de los resultados de difracción de rayos X utilizando la relación de intensidades de las reflexiones (220) y (400), se puede deducir en el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$ una distribución catiónica próxima a la espinela normal en el caso de la muestra obtenida por el método cerámico. En el caso de las partículas nanométricas, una relación menor de intensidades de las reflexiones (220) y (400), indica cierto desorden entre las subredes catiónicas, pero como los máximos de difracción son muy anchos, no es posible deducir el efecto del tamaño en el grado de inversión. En el caso de las ferrita de Ni y ferrita de Co, debido al carácter inverso de la estructura espinela en partículas micrométricas, las diferencias en la ocupación de huecos da lugar a diferencias más pequeñas en las intensidades de las reflexiones (220) y (400) que son difíciles de evaluar incluso para diferenciar el grado de inversión entre partículas micrométricas y nanométricas.

El análisis de los datos de difracción de neutrones ha permitido determinar el grado de inversión en nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ de distinto tamaño y obtenidas por distintos métodos. En general, los valores del grado de inversión son pequeños y están de acuerdo con los obtenidos por otros autores que emplean también el método solvotermal.²⁴ La muestra ZnEG14MW obtenida por el método solvotermal asistido por microondas tiene un grado de inversión ligeramente mayor ($x=0.20$) lo que está de acuerdo con trabajos previos que relacionan el grado de inversión con el método de síntesis.¹⁵ Además, la muestra de mayor tamaño ZnEG19, presenta el menor grado de inversión ($x=0.11$) de acuerdo con una disminución en el desorden catiónico al aumentar el tamaño de partícula.²⁵ Sin embargo, la muestra ZnEG_C4 de menor tamaño de partícula, presenta un grado de inversión más pequeño de lo esperado ($x=0.17$). Esto se puede justificar considerando que la superficie tiene un grado de inversión menor que el interior de la partícula y en esta muestra la superficie es importante debido a la elevada relación superficie/volumen.

Por otra parte, mediante espectroscopía Mössbauer se ha determinado el grado de inversión en la estructura espinela $(Fe_{1-x}M_x)[Co_{1-x}M_{1+x}]O_4$ (M : Co^{2+} , Ni^{2+}) obteniéndose valores de 0.23, 0.28 y 0.30 en el caso de partículas de $CoFe_2O_4$ con tamaños de micras, 4 y 16 nm respectivamente. En el caso de las partículas de $NiFe_2O_4$, los valores encontrados son 0.00, 0.16 y 0.16 para el caso de la muestra obtenida por el método cerámico y para muestras con tamaño de partícula de 7 y 12 nm respectivamente. En el caso de las

muestras de $CoFe_2O_4$, la evolución del grado de inversión es análoga al obtenido en las partículas de $ZnFe_2O_4$ por difracción de neutrones y en el caso de las nanopartículas de $NiFe_2O_4$ los datos obtenidos indican que la muestra preparada por el método cerámico es completamente inversa. Sin embargo, no se observa diferencia en el grado de inversión con el tamaño.

El análisis de los resultados obtenidos mediante XAS permite establecer un orden del grado de inversión en las muestras estudiadas:

$(Zn_{1-x}Fe_x)[Fe_{2-x}Zn_x]O_4$: $ZnC < ZnEG19 < ZnEG14b < ZnEGc10 < ZnEGc4$.

$(Fe_{1-x}Co_x)[Co_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$: $CoC < CoEG9d < CoEG4a \sim CoA16 \sim CoEG7b \sim CoEG6MW \sim CoA11$

$(Fe_{1-x}Ni_x)[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$: $NiC < NiEG7b < NiEG2b \sim NiEG2MW$

En el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$ se observa un aumento del grado de inversión al disminuir el tamaño de partícula lo que está de acuerdo con los datos obtenidos por difracción de neutrones. En el caso de las partículas de $NiFe_2O_4$, los análisis de XAS muestran una evolución del grado de inversión con el tamaño semejante, sin embargo, en el caso de las partículas de $CoFe_2O_4$ no se observa dependencia del grado de inversión con el tamaño de partícula.

III.4 Bibliografía

- [1] S. Cho, J. Noh, S. Park, D. Lim, S. Choi, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 4877.
- [2] V.K. La Mer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847.
- [3] D.A. Palmer, P. Benezeth, *J. Solution Chem.*, 14th Interntional Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto (2004) 491.
- [4] Y. Hasegawa, K. Sotowa, K. Kusakabe, S. Morooka, *Microp. Mesop. Mater.*, 53 (2002) 37.
- [5] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, *Mater. Chem. Phys.*, 93 (2005) 466.
- [6] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893.
- [7] A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Masson et. Cie, 1966.
- [8] G.A. Waychunas, M.J. Apter, G.E. Brown, *Phys. Chem. Minerals*, 10 (1983) 1.
- [9] F. De Groot, G. Vanko, P. Glatzel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (2009) 104207.
- [10] T.E. Westre, P. Kennepohl, J.G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6297.
- [11] F. Jimenez-Villacorta, A. Muñoz-Martin, C. Prieto, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 6224.
- [12] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villan, P. Molinie, M. Danot, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 186.
- [13] D. Carta, M.F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 8606.
- [14] S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, P. Molinie, M. Danot, F. Villain, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 4357.
- [15] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, *Solid State Commun.*, 138 (2006) 416.
- [16] M. George, A.M. John, S.S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.*, 302 (2006) 190.
- [17] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *J. Alloys Compd.*, 339 (2002) 255.
- [18] M. Hofmann, S.J. Campbell, H. Ehrhardt, R. Feyerherm, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 5057.
- [19] P. Druska, U. Steinike, V. Sepelak, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999) 13.
- [20] M. Fukuhara, *Phys. Lett. A*, 313 (2003) 427.
- [21] F. Braestrup, B.C. Hauback, K.K. Hansen, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 2364.
- [22] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H.K. Rasmussen, S. Morup, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 164714.
- [23] A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 3370.
- [24] S.J. Stewart, S.J. Figueroa, M.B. Sturla, R.B. Scorzelli, F. Garcia, F.G. Requejo, *Physica B*, 389 (2007) 155.

- [25] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng.*, A304-306 (2001) 983.

IV. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE MFe_2O_4 (M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

IV.1 Partículas de ZnFe_2O_4

IV.1.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

Medidas de susceptibilidad magnética

Para realizar medidas magnéticas se han seleccionado muestras con distinto tamaño de partícula y las que han sido preparadas por distintos métodos. En las Figuras IV.1(a-d) y IV.2(a-c) se muestran las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC medidas a 500 Oe hasta 300 K de las muestras de ZnFe_2O_4 obtenidas por distintos métodos y en distintas condiciones. En las Figuras IV.1(e-h) y IV.2(d-f) se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras. En la Figura IV.3 se muestra la susceptibilidad magnética ZFC y FC (a,b) y la inversa (c,d) medidas hasta 700 K de las muestras ZnEt_9 y ZnEG_{10} .

La temperatura de bloqueo se ha estimado a partir del máximo de la curva de susceptibilidad ZFC para las muestras con tamaño de partícula nanométrico y los valores se han recogido en la Tabla IV.1.

Todas las muestras con tamaño de partícula nanométrico presentan valores de susceptibilidad más elevados que la muestra obtenida por el método cerámico (comparar las curvas de las Figura IV.1 (b-d) y Figura IV.2 (a-c) con la curva de la Figura IV.1a). Esto está de acuerdo con el carácter superparamagnético que presentan las nanopartículas.¹ Además, la muestra ZnC presenta una temperatura de orden de 14 K (máximo de la curva ZFC) que es superior a la temperatura de Néel, $T_N = 10.5$ K.² Esto indica que la muestra presenta carácter ferrimagnético debido a un cierto grado de inversión en la estructura espinela, de forma que los cationes Fe^{3+} que ocupan posiciones tetraédricas interaccionan con los cationes Fe^{3+} de la subred octaédrica. Estas interacciones de tipo A-B son más intensas que las de tipo B-B características del comportamiento antiferromagnético,^{3,4} lo que hace que la energía térmica necesaria para romperlas sea mayor y por tanto, que la temperatura de orden sea superior a la T_N .

En el caso de las muestras con tamaños de partícula entre 5 y 8 nm (Figura IV.2a), se observa que las curvas de susceptibilidad toman valores más altos a medida que aumenta el tamaño de partícula. Esta tendencia también se observa en las muestras ZnGli_4 y ZnGli_5 (Figura IV.1d) y ZnEG_4 y ZnEG_{10} (Figura IV.2b). Sin embargo, en las muestras que presentan tamaños entre 11 y 19 nm, (Figura IV.2c), se observa la tendencia

contraria. A medida que aumenta el tamaño de partícula, las curvas presentan valores más bajos de susceptibilidad (excepto la muestra ZnEG15a). Esto también se puede observar en el caso de las muestras obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas ZnEG12MW y ZnEG14MW (Figura IV.1b).

Tabla IV.1 Parámetros magnéticos de las distintas muestras de ZnFe_2O_4 .

Muestra	$T_{B,500 \text{ Oe}}$ (K)	$H_{C,5K}$ (Oe)	μ_{SP} (μ_B)	T_O (K)	M_S		K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
					(emu/g)	(μ_B)		
ZnC	-	321	-	14	61.5	0.4	$1.2 \cdot 10^5$	4979
ZnEG12MW	40	172	$6.7 \cdot 10^3$	180	54.3	2.7	$1.4 \cdot 10^5$	842
ZnEG14MW	35	215	$7.7 \cdot 10^3$	180	46.4	2.4	$1.7 \cdot 10^5$	1131
ZnEt7	25	170	$5.6 \cdot 10^3$	>300	47.7	2.1	$1.4 \cdot 10^5$	1109
ZnEt9	28	240	$5.3 \cdot 10^3$	350	53.6	2.1	$1.3 \cdot 10^5$	990
ZnGli _C 4	14	125	$2.3 \cdot 10^3$	150	43.1	2.4	$2.5 \cdot 10^5$	1722
ZnGli5	14	157	$9.2 \cdot 10^2$	155	45.6	1.9	$2.5 \cdot 10^5$	2096
ZnA5	20	183	$1.4 \cdot 10^3$	160	44.3	2.1	$2.7 \cdot 10^5$	2156
ZnA6	20	200	$1.7 \cdot 10^3$	160	48.6	2.0	$2.6 \cdot 10^5$	2157
ZnA7	22	160	$2.8 \cdot 10^3$	160	46.2	2.2	$2.4 \cdot 10^5$	1783
ZnA8	23	171	$3.6 \cdot 10^3$	160	47.7	2.1	$2.0 \cdot 10^5$	1551
ZnEG _C 4	18	106	$7.0 \cdot 10^2$	150	58.5	2.1	$3.4 \cdot 10^5$	2545
ZnEG _C 10	62	250	$8.6 \cdot 10^3$	310	44.3	2.6	$2.4 \cdot 10^5$	1465
ZnEG11a	22	220	$1.9 \cdot 10^3$	150	40.4	2.0	$2.3 \cdot 10^5$	1849
ZnEG13b	27	340	$2.6 \cdot 10^3$	150	36.9	1.8	$2.6 \cdot 10^5$	2360
ZnEG14b	21	232	$9.3 \cdot 10^2$	150	36.5	1.7	$2.5 \cdot 10^5$	2447
ZnEG15a	30	310	$6.8 \cdot 10^3$	175	31.0	1.6	$1.1 \cdot 10^5$	1075
ZnEG16a	20	430	1.10^3	150	30.3	1.4	$2.4 \cdot 10^5$	2820
ZnEG19	20	385	$9.3 \cdot 10^2$	150	61.6	1.3	$2.0 \cdot 10^5$	2431

$T_{B,500 \text{ Oe}}$: temperatura de bloqueo para un campo aplicado de 500 Oe, $H_{C,5}$: campo coercitivo a 5 K, μ_{SP} : momento superparamagnético efectivo, T_O : temperatura de orden, M_S : momento a la saturación, K: constante de anisotropía, H_K : campo de la anisotropía.

En lo que se refiere a la temperatura de bloqueo, como se observa en la Tabla IV.1 las muestras preparadas por el método solvotermal asistido por microondas, presentan los mayores valores (35 y 40 K) junto con la muestra ZnEG_C10 que presenta un valor de T_B de 62 K y un máximo ancho en la curva ZFC (Figura IV.2b). Además, los máximos de las

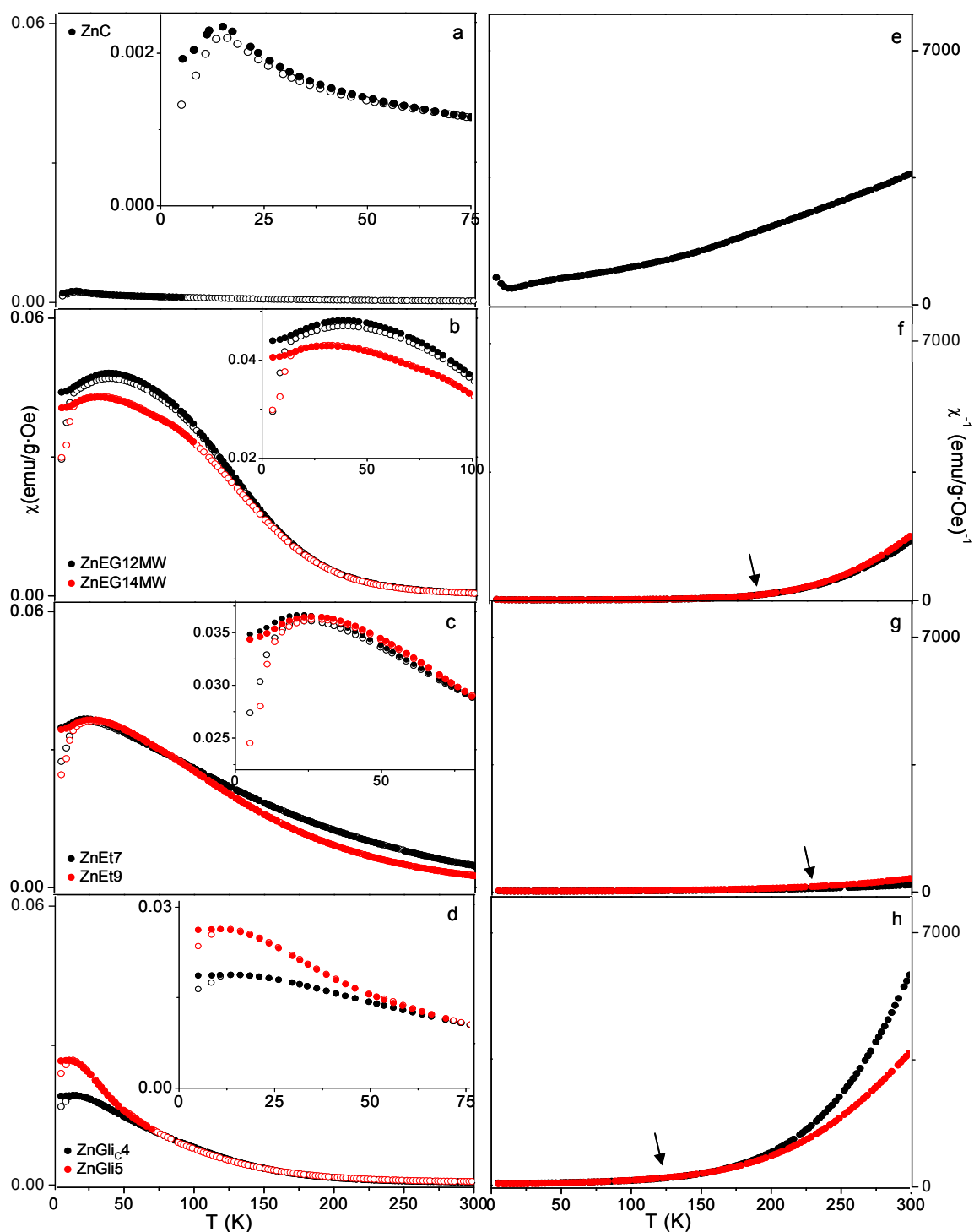


Figura IV.1 Susceptibilidad magnética ZFC y FC medida a 500 Oe de las muestras obtenidas por el método cerámico (a), el método solvotermal asistido por microondas (b) y el método solvotermal (c y d). También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras (e-h)

curvas ZFC son más anchos que en el caso de las muestras obtenidas por el método solvotermal (comparar las curvas de la Figura IV.1b con las curvas de la Figura IV.1(c-d))

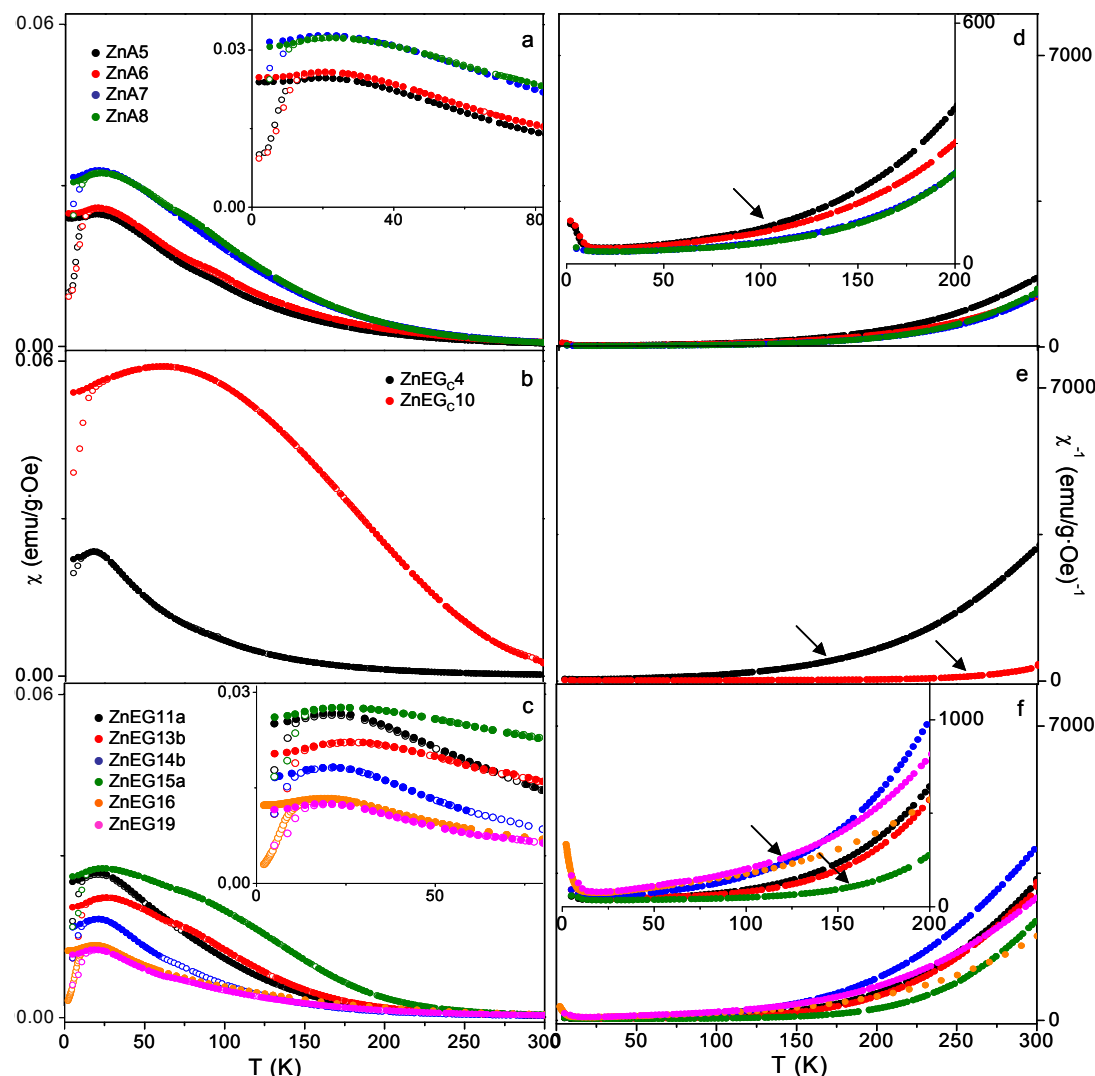


Figura IV.2 Susceptibilidad magnética ZFC y FC (a-c) de las muestras obtenidas por el método solvotermal. También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras (d-f)

y Figura IV.2(a-c)). Por otra parte, se observa que las muestras obtenidas con etanol (Figura IV.1c) presentan una T_B mayor que las muestras con un tamaño de partícula semejante obtenidas con glicerol (14 K), agua (20-23 K) y etilenglicol (16-20 K, excepto las muestras ZnEG13b (27 K) y ZnEG15a (30 K)) (Tabla IV.1). Como la T_B está directamente relacionada con la barrera de anisotropía (ec. I.8), los valores similares de T_B encontrados en las muestras preparadas con agua, etanol y etilenglicol, ZnEG11a,

ZnEG14b, ZnEG16 y ZnEG19 respectivamente (Tabla IV.1), indican que estas muestras presentan una barrera de anisotropía U a 500 Oe similar.

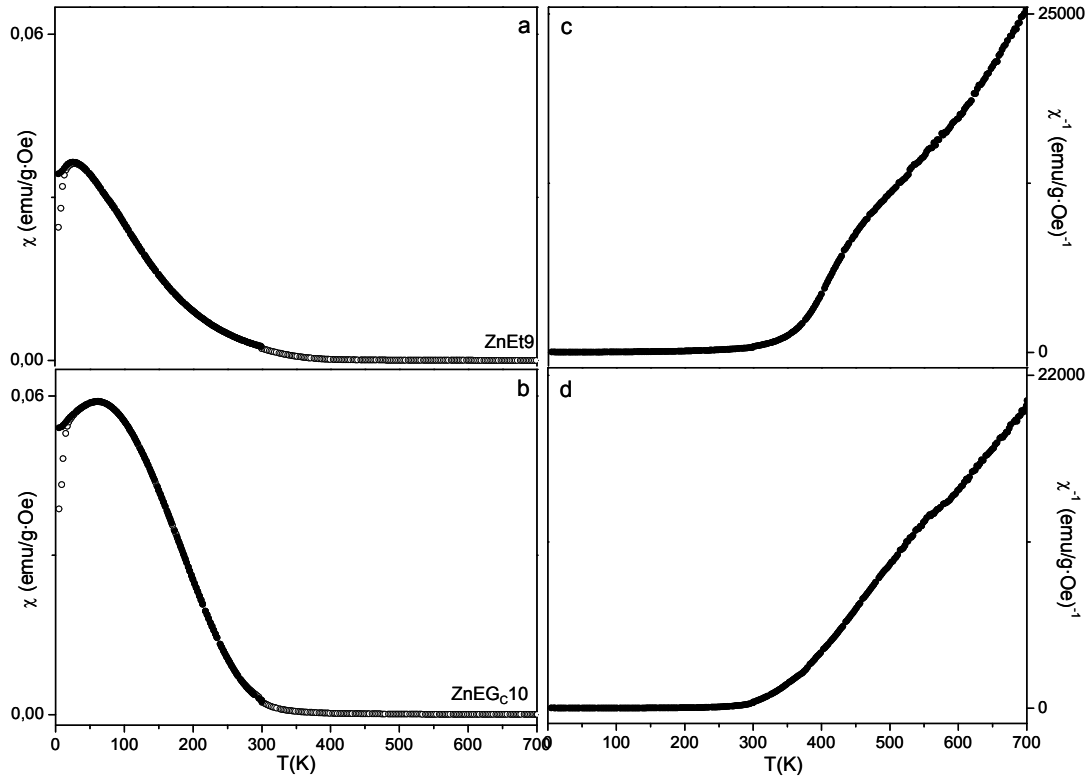


Figura IV.3 Susceptibilidad magnética ZFC y FC de las muestras ZnEt9 y ZnEG_C10 (a y b) medida hasta 700 K. También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras (c-d).

Con el fin de observar si la T_B puede verse afectada por la intensidad del campo aplicado, se realizaron curvas de susceptibilidad AC a distintos campos, en el rango de temperatura de 5-150 K de la muestra ZnEG19 (Figura IV.4). En la Figura IV.4 se observa que la susceptibilidad disminuye al aumentar el campo aplicado lo que parece indicar que incluso a 50 Oe la muestra está saturada de acuerdo con la ecuación $\chi = M/H$. Además, el máximo de la curva correspondiente a la T_B se desplaza a valores inferiores de temperatura al aumentar el campo de acuerdo con la expresión 1.9. Los datos experimentales se han ajustado a la ecuación 1.9 y se ha encontrado un valor de

temperatura de bloqueo, $T_B = 24$ (2) K para campo nulo que está de acuerdo con la obtenida en la curva de susceptibilidad medida sin campo.

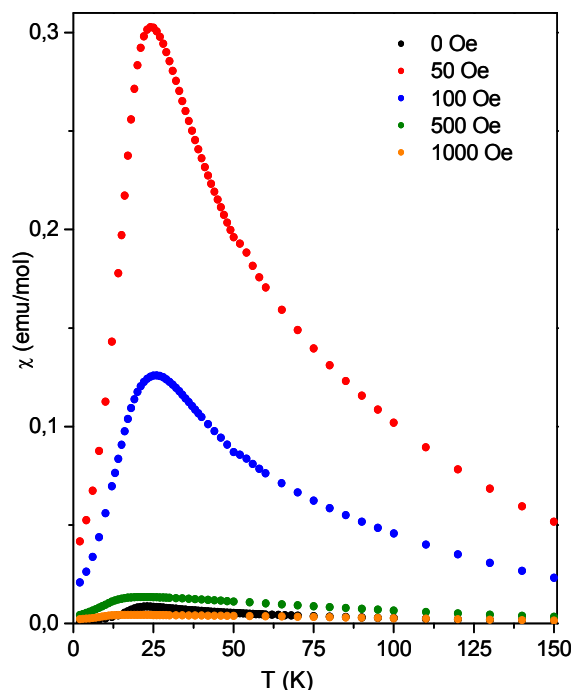


Figura IV.4 Curvas de susceptibilidad AC medidas a distintos campos correspondientes a la muestra ZnEG19.

En las curvas de susceptibilidad ZFC y FC, la disminución de la susceptibilidad con la temperatura a partir de la T_B ocurre en un rango de temperatura mayor en las muestras obtenidas con etanol (comparar las curvas de la Figura IV.1c con las curvas de la Figura IV.1d o Figura IV.2(a-c) y en las muestras ZnEG13b y ZnEG15a (Figura IV.2c) que muestran una caída similar. Las muestras obtenidas con etilenglicol con una concentración de precursores 10^{-4} mol/mL (Figura IV.2b) y 10^{-5} mol/mL (Figura IV.2c) muestran curvas de χ vs. T similares en cuanto a forma, valores de susceptibilidad y T_B , excepto la muestra ZnEG_C10 que presenta valores de susceptibilidad muy elevados y un máximo ancho con una T_B de 62 K. Por otra parte, en el caso de las muestras ZnEG13b y ZnEG15a (Figura IV.2c), la susceptibilidad cae más lentamente con la temperatura que en el resto de las muestras de la Figura IV.2c. Además, todas las muestras con tamaño de partícula nanométrico muestran en la curva FC una disminución de la susceptibilidad al disminuir la temperatura a partir de la T_B , lo que indica la existencia de interacciones entre partículas.⁵

Las curvas de susceptibilidad ZFC y FC medidas hasta 700 K correspondientes a la muestra ZnEt9 (Figura IV.3a) indican que la muestra presenta una magnetización muy pequeña a temperaturas superiores a 350 K. Este valor está de acuerdo con la temperatura de orden estimada a partir de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura. Del mismo modo, las curvas de susceptibilidad correspondientes a la muestra ZnEG_C10 (Figura IV.3b), indican una magnetización muy pequeña para temperaturas superiores a 310 K que es la temperatura de orden estimada a partir de la inversa de la susceptibilidad. Además, en las curvas de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura para ambas muestras, se distinguen claramente las zonas correspondientes a los dos regímenes magnéticos, superparamagnético y paramagnético, a los que se puede atribuir dos pendientes distintas. A partir de la pendiente correspondiente al régimen paramagnético se ha obtenido un valor de momento paramagnético efectivo, de 5.95 y 5.90 μ_B para las muestras ZnEG_C10 y ZnEt9 respectivamente, que están de acuerdo con el valor de 5.91 μ_B calculado a partir de $\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$ para el Fe^{3+} (d^5), considerando sólo la contribución de espín.

Las curvas $-\text{d}(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ que se muestran en la Figura IV.5 reflejan la distribución de tamaños de partícula de las muestras.^{6,7} El aumento de susceptibilidad en la curva ZFC que se produce al aumentar la temperatura hasta alcanzar la de bloqueo puede ocurrir en un rango de temperatura más o menos ancho dependiendo de la distribución de tamaños de partícula. En este sentido, las partículas de mayor volumen contribuyen a que el aumento de susceptibilidad se produzca a temperaturas más elevadas dando lugar a un ensanchamiento del máximo de la curva $-\text{d}(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$. Este máximo siempre está localizado por debajo de la T_B porque es donde se produce la mayor diferencia entre las curvas FC y ZFC. De las curvas $-\text{d}(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ (Figura IV.5) se puede deducir que las muestras son bastante homogéneas en tamaño aunque en algunos casos no se observa la posición exacta del máximo.

Las curvas $1/\chi$ vs. T (Figura IV.1(e-h), Figura IV.2(d-f) y Figura IV.3(c,d)), incluyen dos zonas que corresponden en orden creciente de temperatura al régimen superparamagnético (SP) y paramagnético (P). En todas las curvas se observa que la transición de un régimen a otro ocurre de modo gradual y que la temperatura de inicio de pérdida de orden (indicada con una flecha) varía de unas muestras a otras. Para todas ellas

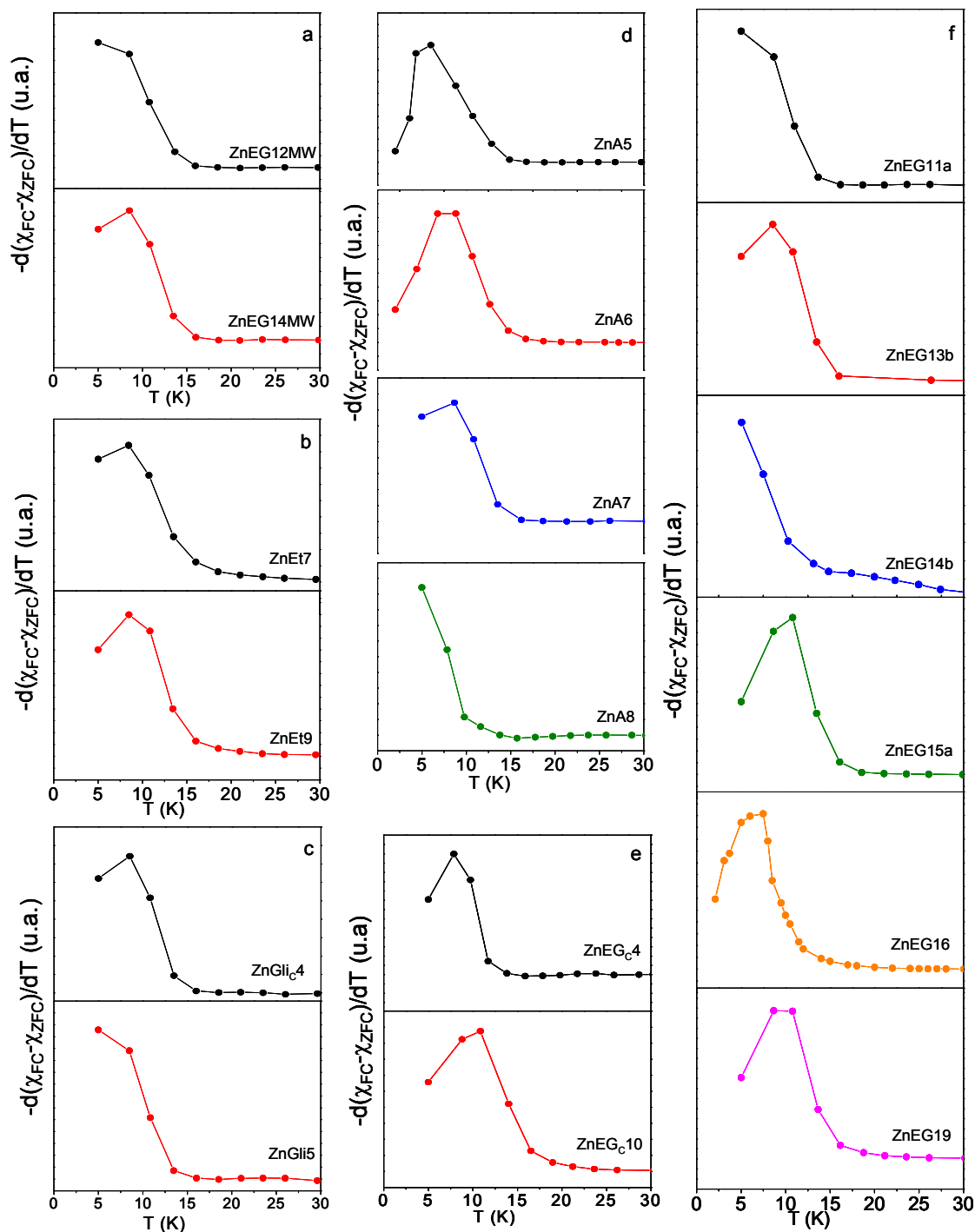


Figura IV.5 Curvas $-d(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/dT$ que reflejan la distribución de los tamaños de partícula de las muestras obtenidas por síntesis solvotermal asistida por microondas (a) y por el método solvotermal (b-f).

la temperatura de orden está muy por encima de la obtenida para la muestra ZnC ($T_0 = 14$ K). El cálculo del momento superparamagético efectivo (μ_{SP}), se ha realizado a partir del ajuste de los datos experimentales a la ley de Curie (ec. I.19) en el rango T_B -T que presenta menor cambio de pendiente. Para ello se ha empleado el valor de momento a la saturación que se ha obtenido del ajuste de la curva M vs. H a 5 K a la ec. I.22. Los valores obtenidos de μ_{SP} se recogen en la Tabla IV.1 y en la Figura IV.6 se representan frente al tamaño de partícula. Estos valores corresponden a un momento efectivo resultado del acoplamiento de los momentos de varias partículas que depende de la intensidad de las interacciones entre partículas. Se observa que las muestras que presentan mayor valor de μ_{SP} (entre $5.3 \cdot 10^3$ y $8.6 \cdot 10^3 \mu_B$) son las obtenidas con etanol, por el método solvotermal asistido por microondas y las muestras ZnEG_C10, y ZnEG15a. Por el contrario, las muestras ZnEG_C4 y ZnEG19 presentan un μ_{SP} de un orden de magnitud menor (entre $7.0 \cdot 10^2$ y $9.3 \cdot 10^2 \mu_B$).

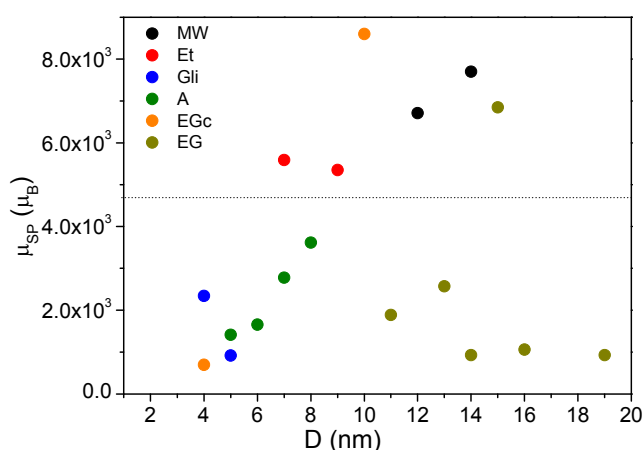


Figura IV.6 Valores experimentales de μ_{SP} frente al tamaño de partícula para las muestras obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas (MW) y el método solvotermal empleando etanol (Et), glicerol (Gli), agua (A) y etilenglicol con una concentración de precursores 10^{-4} mol/mL (EGc) y 10^{-5} mol/mL (EG).

Se ha calculado también el momento magnético efectivo a 250 K (μ_{250}) para cada muestra. Para ello, se ha realizado el ajuste de los datos experimentales de las curvas $1/\chi$ vs. T a la ley de Curie en el rango de temperatura de 245-255 K. El valor de M_s a esa temperatura se ha obtenido a partir del ajuste a la ec. I.22 de la curva M vs. H a 250 K.

Los datos que se recogen en la Tabla IV.2 muestran valores inferiores a los calculados en el régimen superparamagnético.

Medidas de magnetización frente a campo aplicado

En las Figuras IV.7(a-d) y IV.8(a-c) se muestran las curvas de magnetización frente al campo aplicado (M vs. H) a 5 K, de las muestras obtenidas por distintos métodos y distintas condiciones. En las Figuras IV.7(e-h) y IV.8(d-f) se muestran las curvas M vs. H a 250 K de las mismas muestras.

En la Tabla IV.1 se recogen los valores de campo coercitivo (H_C) a 5 K deducidos de las curvas M vs. H a esa temperatura y los valores de momento a la saturación (M_S) y constante de anisotropía (K) a 5 K, que se han obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales de la curva M vs. H a la ec. I.22. En la Tabla IV.1 se recogen también los valores del campo de la anisotropía (H_K) que relaciona K y M_S como indica la ecuación I.5. En la Figura IV.9 se muestra el valor de M_S frente al tamaño de partícula para las distintas muestras. Las curvas M vs. H a 250 K también se han ajustado a la ley de aproximación a la saturación y se han obtenido los valores de M_S que se recogen en la Tabla IV.2.

El ciclo de histéresis a 5 K correspondiente a la muestra obtenida por el método cerámico (Figura IV.7a), es el que presenta valores más bajos de magnetización lo que está de acuerdo con su ordenamiento antiferromagnético. Sin embargo, el ciclo muestra una pequeña irreversibilidad revelando un pequeño grado de inversión que le confiere carácter ferrimagnético. Las curvas correspondientes al resto de las muestras que presentan tamaño de partícula nanométrico (Figura IV.7(b-d) y Figura IV.8(a-c)), muestran irreversibilidad y valores más elevados de magnetización, típicos de un comportamiento ferrimagnético. Además, en ninguna de las muestras de ferrita de Zn estudiadas se llega a alcanzar la saturación. Esta contribución paramagnética es debida principalmente a espines cantedos por dos causas: 1) los del interior de la partícula, que debido al débil campo molecular que describe su acoplamiento la acción del campo aplicado los desacopla un cierto grado de inclinación, y 2) los espines de la superficie que por tensiones geométricas no pueden alinearse. En este sentido, se ha estimado un espesor de la capa superficial de espines cantedos^{8,9} (ec. I.13) de 1.34 Å en el caso de las muestras con tamaño entre 5 y 8 nm.

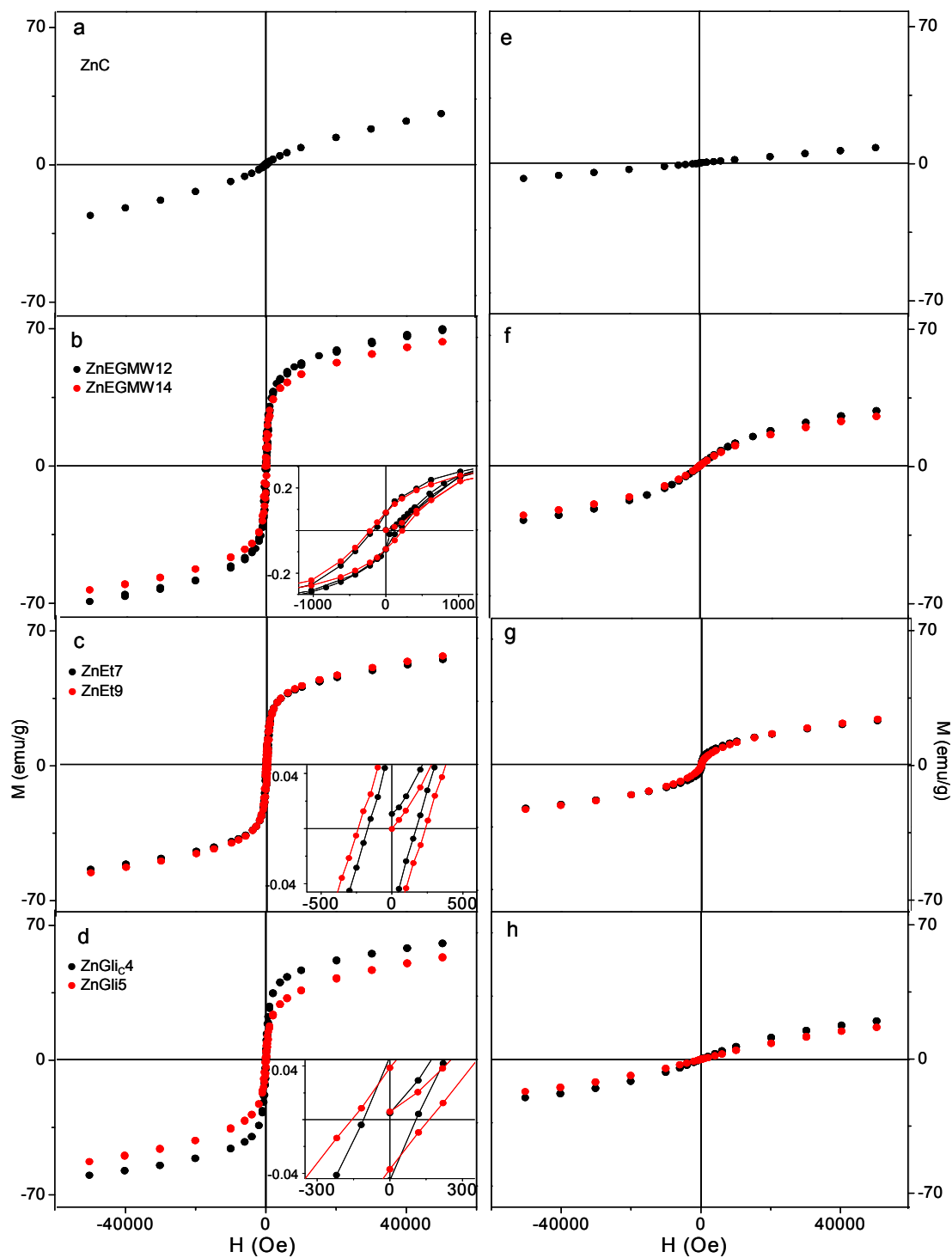


Figura IV.7 Curvas M vs. H a 5 K de la muestra cerámica (a), las obtenidas por síntesis solvotermal asistida por microondas (b), y por el método solvotermal (c-d). También se muestran las curvas M vs. H a 250 K de las mismas muestras (e-h).

Se observa además, que en las muestras que presentan un tamaño de partícula entre 5 y 8 nm, la magnetización a 50 KOe aumenta al aumentar el tamaño de partícula (Figura IV.8a) mientras que para tamaños de partícula superiores la magnetización disminuye con el tamaño (Figura IV.7b y Figura IV.8c). A partir de los valores calculados de M_s a 5 K (Figura IV.9), se puede deducir una evolución semejante de magnetización a la saturación con el tamaño.

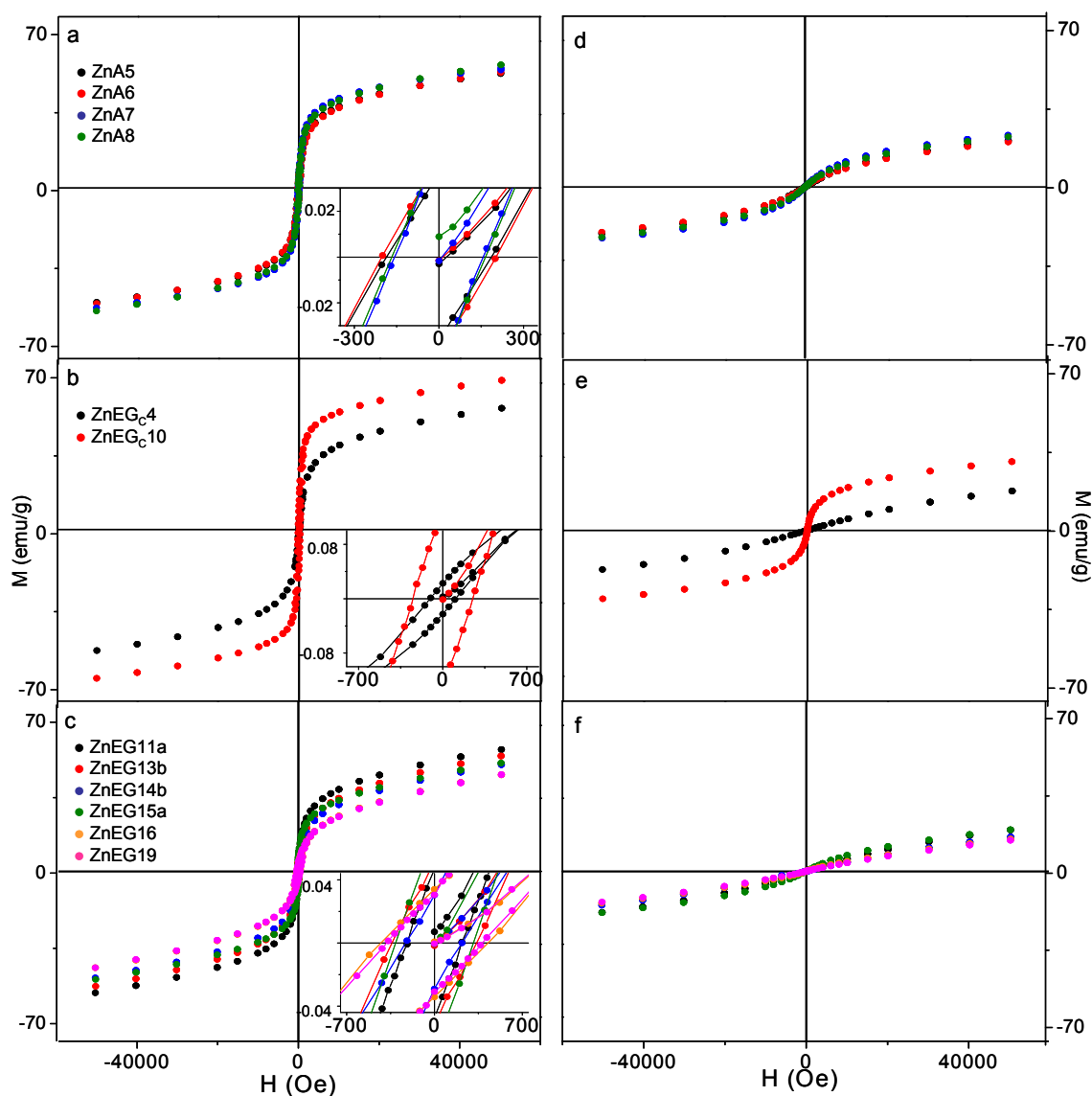


Figura IV.8. Curvas M vs. H a 5 K de las muestras obtenidas por el método solvotermal (a-c). También se muestran las curvas M vs. H a 250 K de las mismas muestras (d-f).

Además, las muestras $ZnGli_4$, $ZnEGc_{10}$, $ZnEG_{12MW}$ y $ZnEG_{14MW}$, muestran un elevado valor de M_s como se puede ver en la Figura IV.9 y Tabla IV.1.

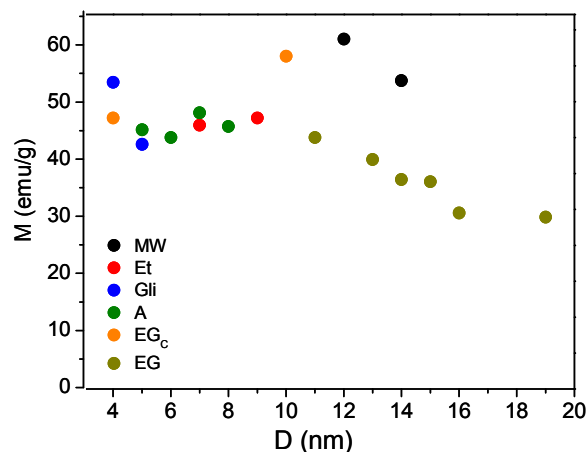


Figura IV.9. Magnetización a la saturación frente al tamaño de partícula para las muestras obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas (MW) y el método solvotermal empleando etanol (Et), glicerol (Gli), agua (A) y etilenglicol con una concentración de precursores 10^{-4} mol/mL (EGc) y 10^{-5} mol/mL (EG).

Tabla IV.2 Parámetros magnéticos de las distintas muestras de $ZnFe_2O_4$ con tamaño de partícula nanométrico para una temperatura de 250 K.

Muestra	μ_{250} (μ_B)	$M_{s,250}$		$H_{s,250}$ (Oe)	Muestra	μ_{250} (μ_B)	$M_{s,250}$		$H_{s,250}$ (Oe)
		(emu/g)	(μ_B)				(emu/g)	(μ_B)	
$ZnEG_{12MW}$	$1.90 \cdot 10^2$	14.6	0.63	$1.96 \cdot 10^4$	ZnA_8	$3.53 \cdot 10^2$	14.0	0.60	$1.05 \cdot 10^4$
$ZnEG_{14MW}$	$2.06 \cdot 10^2$	15.1	0.65	$1.80 \cdot 10^4$	$ZnEGc_4$	$3.17 \cdot 10^2$	5.6	0.25	$1.17 \cdot 10^4$
$ZnEt_7$	$2.34 \cdot 10^3$	14.8	0.64	$1.59 \cdot 10^3$	$ZnEGc_{10}$	$7.92 \cdot 10^2$	25.7	1.11	$4.69 \cdot 10^3$
$ZnEt_9$	$1.13 \cdot 10^3$	15.4	0.66	$3.30 \cdot 10^3$	$ZnEG_{11a}$	$2.91 \cdot 10^2$	5.5	0.24	$1.27 \cdot 10^4$
$ZnGli_4$	$2.19 \cdot 10^2$	11.5	0.50	$1.69 \cdot 10^4$	$ZnEG_{14b}$	$3.8 \cdot 10^2$	3.6	0.16	$9.8 \cdot 10^3$
$ZnGli_5$	$3.13 \cdot 10^2$	11.0	0.47	$1.18 \cdot 10^4$	$ZnEG_{15a}$	$2.28 \cdot 10^2$	9.5	0.41	$1.62 \cdot 10^4$
ZnA_5	$2.95 \cdot 10^2$	11.8	0.51	$1.26 \cdot 10^4$	$ZnEG_{16a}$	$8.88 \cdot 10^2$	3.9	0.17	$4.19 \cdot 10^3$
ZnA_6	$4.59 \cdot 10^2$	11.5	0.50	$8.10 \cdot 10^3$	$ZnEG_{19}$	$6.89 \cdot 10^2$	2.8	0.13	$5.39 \cdot 10^3$
ZnA_7	$2.86 \cdot 10^2$	17.5	0.75	$1.30 \cdot 10^4$					

μ_{250} : momento magnético efectivo a 250 K, $M_{s,250}$: momento magnético a la saturación a 250 K, $H_{s,250}$: campo a la saturación a 250 K

Las curvas M vs. H a 250 K de todas las muestras presentan valores de magnetización a la saturación bajos (Tabla IV.2) aunque las curvas correspondientes a las muestras con tamaño de partícula nanométrico (Figura IV.7(f-h) y Figura IV.8(d-f)) presentan valores más elevados que la curva de la muestra ZnC (Figura IV.7e).

Por otra parte, en el caso de las partículas nanométricas, las curvas M vs. H a 250 K tienen forma de S, aunque no muy acusada, sobre todo en el caso de las muestras ZnEt7, ZnEt9 y ZnEG_C10. Esto parece indicar que a 250 K no se ha completado la transición del régimen superparamagnético al paramagnético. A partir de la ecuación I.21 se ha calculado el campo a la saturación (H_S) a esa temperatura para todas las muestras y los valores están recogidos en la Tabla IV.2. Las diferencias que se observan en los valores de H_S están de acuerdo con las diferencias en la forma de las curvas M vs. H (Figura IV.7(e-h) y IV.8(d-f)).

En la Figura IV.10 se pueden observar las curvas M vs. H a 50 K correspondientes a las muestras ZnA5, ZnA6 y ZnA8 (a, b y c, respectivamente) que presentan altos valores de

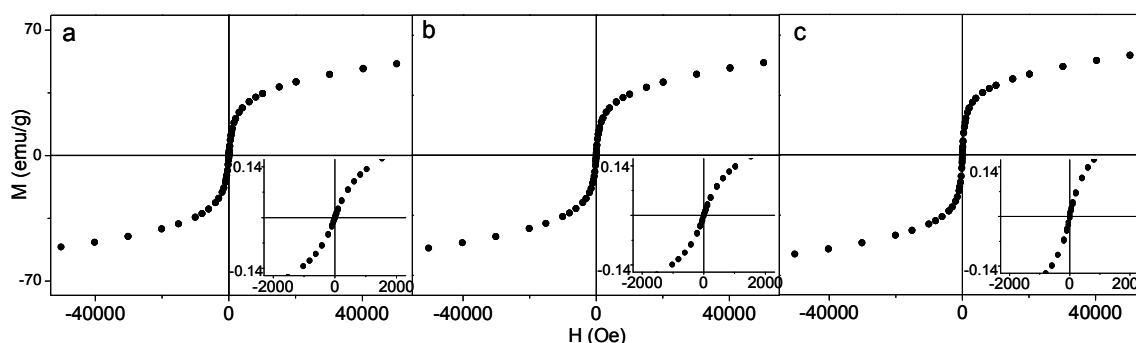


Figura IV.10 Curvas M vs. H a 50 K de las muestras ZnA5 (a), ZnA6 (b), y ZnA8 (c)

magnetización, bajo campo a la saturación y ausencia de histéresis. A partir de la ecuación I.21 se ha calculado el campo a la saturación a 50 K y se han encontrado valores de 532, 438 y 207 Oe para las muestras ZnA5, ZnA6 y ZnA8 respectivamente.

Las curvas de primera imanación medidas a distintas temperaturas (de 5 a 250 K), correspondientes a la muestra ZnA6 se recogen en la Figura IV.11 junto con los valores de M_S obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación I.22 para las distintas temperaturas de medida. Se han obtenido valores de M_S similares para las curvas medidas a 5 y 40 K y para una temperatura de 140 y 250 K, se observa una disminución considerable (Figura IV.11). Esto indica que el orden magnético interno permanece

inalterado a 40 K y que a 140 K y 250 K se pierde progresivamente. Esto concuerda con la temperatura de orden, $T_O = 160$ K, estimada a partir de la gráfica $1/\chi$ vs. T . Los datos

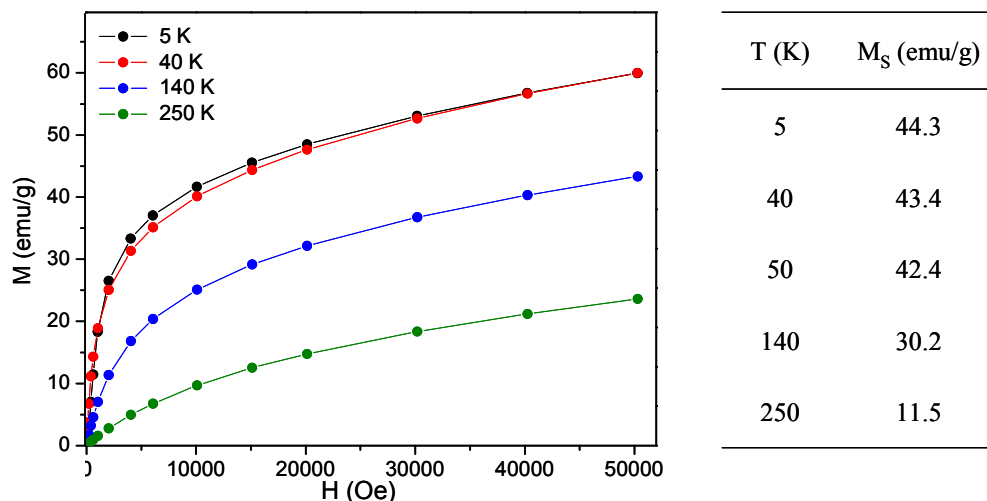


Figura IV.11 Curvas M vs. H de primera imanación a distintas temperaturas correspondientes a la muestra ZnA6. También se muestran los valores de M_S para cada temperatura

experimentales de M_S vs. T se han ajustado a la ecuación I.23 y se ha obtenido un valor de M_S a $T = 0$ K de 44 (1) emu/g. Además, se ha obtenido el valor de la constante B $1.2 \cdot 10^{-5}$ K^{-2} y una temperatura de congelamiento de los espines de la superficie de 1.5 K.

Se han registrado curvas M vs. H a 2, 10 y 30 K con el fin de ver la evolución del campo coercitivo con el tamaño de partícula a distintas temperaturas. Los resultados (Figura IV.12) indican que para un tamaño de partícula dado, se obtienen valores de campo

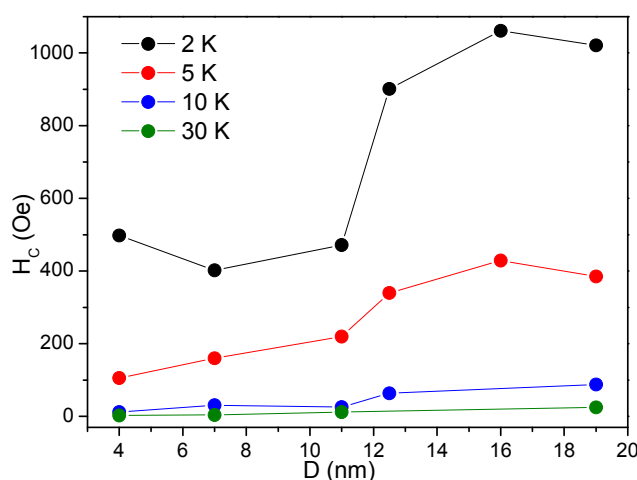


Figura IV.12 Valores de campo coercitivo frente a tamaño de partícula a distintas temperaturas

coercitivo más altos a menor temperatura. Además, se observa un máximo a 2 y 5 K mientras que para temperaturas superiores (10 y 30 K), el campo coercitivo varía muy poco con el tamaño de partícula (4-19 nm).

IV.1.2 Influencia del tamaño de partícula en la magnetización

En las partículas monodominio, la magnetización y por tanto la susceptibilidad, están afectadas por la proporción de portadores de momento acoplados que aumenta cuando aumenta el tamaño de partícula. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que como los espines de la superficie están cantedados, la proporción de portadores de momento acoplados disminuye cuando el tamaño de partícula decrece debido al aumento de la relación superficie/volumen. Además, la cantidad de portadores de momento acoplados también depende del grado de inversión que aumenta al disminuir el tamaño de partícula y varía con las condiciones de síntesis.¹⁰ Por lo tanto, en las partículas más pequeñas, (de 5 a 8 nm) el factor predominante probablemente es la cantidad de portadores de momento acoplados que aumentan la magnetización (y la susceptibilidad) al aumentar el tamaño de partícula ya que disminuye la relación superficie/volumen. Esto está de acuerdo con los valores de susceptibilidad de las curvas ZFC/FC (Figura IV.1d y IV.2a) y los valores de M_s recogidos en la Tabla IV.1. Cuando la relación superficie/volumen es lo suficientemente pequeña como es el caso de las partículas más grandes (de 11 a 19 nm), el efecto del grado de inversión es el que predomina y los valores de M_s y χ (Tabla IV.1, Figura IV.2c) son menores que en el caso de las nanopartículas de menor tamaño ya que el grado de inversión que presentan es inferior.

Por otra parte, las muestras ZnEG15a, ZnEG_C10, ZnEG12MW y ZnEG14MW presentan valores de magnetización más altos de lo esperado según el tamaño de partícula como indican los valores de M_s (Tabla IV.1 y Figura IV.9) y susceptibilidad (Figura IV.1c y Figura IV.2(b,c)). Esto probablemente es debido a que presentan un mayor grado de inversión del correspondiente a su tamaño en comparación con el resto de las muestras. Hay evidencias previas que indican que el método de síntesis afecta al grado de inversión como ocurre en el caso de muestras de ZnFe_2O_4 obtenidas por molienda que presentan un grado de inversión alto.¹¹ Las muestras obtenidas por síntesis solvotermal asistida por microondas deben presentar un grado de inversión mayor al de las obtenidas por el método solvotermal en condiciones semejantes. En este sentido el grado de inversión determinado mediante difracción de neutrones de la muestra ZnEG14MW ($x=0.20$) es

más alto que en partículas de menor tamaño preparadas por el método solvotermal. Por otra parte en las muestras en las que se ha determinado el grado de inversión mediante difracción de neutrones (Tabla III.7) se ha encontrado que los valores obtenidos son concordantes con los valores de M_S y χ . Se puede suponer que los valores altos de las muestras $\text{ZnEG}_{\text{C}10}$ y $\text{ZnEG}_{15\text{a}}$ estén relacionados con un valor alto del grado de inversión y es posible que esto se deba a las condiciones precisas de la síntesis.

IV.1.3 Factores que afectan a la temperatura de bloqueo

La forma decreciente de la curva de susceptibilidad magnética FC al disminuir la temperatura a partir de la T_B , indica la presencia de interacciones entre partículas en todos los casos. Sin embargo, sólo en algunas muestras parecen ser intensas como se explicará a continuación. Las muestras preparadas por síntesis solvotermal asistida por microondas ($\text{ZnEG}_{12\text{MW}}$ y $\text{ZnEG}_{14\text{MW}}$) y la muestra $\text{ZnEG}_{\text{C}10}$, presentan los valores de T_B más altos (~40 y 62 K respectivamente, Tabla IV.1) y además, máximos anchos en las curvas ZFC (Figura IV.1b y IV.2b). Esto puede atribuirse a dos causas: a una distribución de tamaños más ancha que en el resto de las muestras o a interacciones de carácter dipolar entre partículas.¹² En las curvas $-\text{d}(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ (Figura IV.5) que reflejan la distribución en el tamaño de las partículas, los máximos son relativamente anchos pero semejantes para la mayoría de las muestras, por lo que los valores altos de T_B así como los máximos anchos de las curvas ZFC de las muestras $\text{ZnEG}_{12\text{MW}}$, $\text{ZnEG}_{14\text{MW}}$ y $\text{ZnEG}_{\text{C}10}$ es más probable que se deban a las interacciones dipolares entre partículas más intensas que en el resto de las muestras. Un efecto similar pero más débil, ocurre en las muestras preparadas con etanol ZnEt_7 y ZnEt_9 y las preparadas con etilenglicol $\text{ZnEG}_{13\text{b}}$ y $\text{ZnEG}_{15\text{a}}$.

A partir de los valores experimentales de T_B , los valores calculados de K y H_K (Tabla IV.1) y para un campo aplicado de 500 Oe, se ha calculado para todas las muestras los valores de volumen que aparece en la ec. I.8. En esta ecuación V representa el volumen de la partícula en un sistema sin interacciones. Se ha encontrado que el volumen calculado para las muestras $\text{ZnEG}_{11\text{a}}$, $\text{ZnEG}_{13\text{b}}$ y $\text{ZnEG}_{14\text{b}}$ es próximo al estimado a partir de las imágenes TEM. En el caso de las muestras ZnEG_{16} y ZnEG_{19} los volúmenes encontrados son menores que los observados en las imágenes TEM y las muestras obtenidas por síntesis solvotermal asistida por microondas, por síntesis solvotermal con etanol, glicerol, agua y las muestras $\text{ZnEG}_{\text{C}10}$ y $\text{ZnEG}_{15\text{a}}$ presentan un volumen superior, siendo menor esta diferencia en el caso de las muestras obtenidas con

agua. En las muestras en las que el volumen calculado es menor al observado se debe probablemente a que las partículas son, en su mayoría, multidominio. Sin embargo, valores más altos del volumen calculado en comparación con el observado indica probablemente la existencia de interacciones entre partículas, de forma que el volumen calculado es un volumen efectivo que incluye a más de una partícula. Esto está de acuerdo con el ensanchamiento en mayor o menor medida del máximo de la curva ZFC. De acuerdo con esto, se podrían clasificar las muestras según la intensidad de las interacciones entre partículas. Así, las obtenidas por síntesis solvotermal asistida por microondas junto con la muestra ZnEG_C10 parecen ser las que presentan interacciones más fuertes. Las muestras obtenidas con etanol y las muestras ZnEG13b y ZnEG15a presentarían una intensidad media y las obtenidas con agua, glicerol y el resto de las obtenidas con etilenglicol presentarían una intensidad menor. La intensidad de las interacciones entre partículas parece decrecer en el orden: MW, EG_C10 >> Et, 15a, 13b > Gli > A, resto EG.

IV.1.4 Comportamiento superparamagnético

El momento superparamagnético depende del grado de inversión de la muestra (que queda reflejado en el valor de M_S) y del tamaño de partícula^{13,14} siendo directamente proporcional a ambos parámetros. En la Figura IV.6 se observa que en las muestras que presentan valores medios de μ_{SP} (situadas por debajo de la línea horizontal de puntos) el valor de μ_{SP} aumenta para partículas de 4 a 8 nm debido al aumento de la proporción del número de portadores de momento acoplados por el aumento del tamaño de partícula y disminuye para partículas con un tamaño superior a 10 nm ya que el factor predominante cuando la relación superficie/volumen es suficientemente pequeña, es el grado de inversión.

Sin embargo, el momento superparamagnético también depende de la existencia de interacciones entre partículas que se ven afectadas por el campo aplicado. Ambos factores provocan un ensanchamiento de la curva de susceptibilidad lo que se traduce en un aumento de μ_{SP} efectivo. Las interacciones dipolares entre partículas rebajan la anisotropía superficial¹⁵ haciendo que disminuyan la constante de anisotropía y H_K . Las muestras ZnEG12MW, ZnEG_C10, ZnEt7, ZnEt9, ZnEG15a y ZnEG14MW son las que presentan un momento superparamagnético mayor (Figura IV.6 y Tabla IV.1) y valores de K y H_K más bajos. Los valores más bajos de K y H_K sugieren la existencia de

interacciones entre partículas que deben ser responsables de los valores de momento superparamagnético más altos. En este sentido, si se comparan las muestras obtenidas con agua y con etanol, se observa que presentan valores de M_S semejantes lo que indica que deben tener grados de inversión parecidos. Sin embargo, los valores más altos del momento superparamagnético junto con los valores más bajos de K y H_K en el caso de las muestras obtenidas con etanol, indican la existencia de interacciones dipolares entre partículas en estas muestras. En el caso de las muestras preparadas por síntesis solvotermal asistida por microondas, los elevados valores de μ_{SP} deben ser el resultado de un grado de inversión alto (valor elevado de M_S), un tamaño de partícula relativamente grande y la presencia de interacciones entre partículas (bajo valor de K). El elevado valores de μ_{SP} que presenta la muestra ZnEG_C10 se puede justificar considerando el alto valor de M_S (Tabla IV.1) junto con el tamaño de partícula relativamente grande y en la muestra ZnEG15a, aunque tiene un valor medio de M_S (Tabla IV.1), el bajo valor de su constante de anisotropía justificaría su alto valor de μ_{SP} .

Por otra parte, se ha calculado el valor de momento superparamagnético por partícula para todas las muestras a partir del valor de M_S y teniendo en cuenta el número de fórmulas unidad por partícula obtenido utilizando la densidad cristalográfica ($d = 5.35 \text{ g/cm}^3$) (ec. I.20). Estos cálculos no consideran, el desorden magnético que hay en la superficie ni las interacciones entre partículas. No obstante, son útiles para clasificar las muestras en tres tipos según el acuerdo entre el valor experimental y calculado de μ_{SP} . 1) Las que presentan un μ_{SP} calculado superior al experimental, ZnEG16 y ZnEG19. 2) Las que presentan un μ_{SP} calculado inferior al experimental ZnEG12MW, ZnEG14MW, ZnEt7, ZnEt9, ZnEG_C10y ZnGli_C4 y 3) las que presentan un μ_{SP} próximo al experimental como ocurre en el resto de las muestras. En el primer caso el valor de μ_{SP} experimental más bajo, es debido probablemente a partículas que en su mayoría son multidominio. Sin embargo, valores de μ_{SP} calculados inferiores al experimental puede ser el resultado de interacciones dipolares intensas que dan lugar a un momento magnético efectivo suma de los momentos magnéticos de varias partículas. Esto estaría en acuerdo con los valores de volumen efectivo calculados a partir de la ecuación I.8 que son superiores a los estimados a partir de las imágenes TEM en el caso de las muestras que presentan valores de μ_{SP} más altos.

En el rango de temperatura correspondiente al régimen superparamagnético las curvas M vs. H muestran altos valores de magnetización que disminuyen con el aumento de la temperatura, ausencia de campo coercitivo y bajos valores de campo a la saturación (H_S). Debido a estas características las curvas tienen forma de S .¹⁶ Esto se puede observar en las curvas de la Figura IV.10 correspondientes a las muestras ZnA5, ZnA6 y ZnA8 para las que se han obtenido valores de H_S entre 200 y 500 Oe.

Por otra parte se observa que las muestras que presentan los valores de μ_{SP} más altos también presentan una temperatura de orden más alta.

Para una temperatura de 250 K, el valor de μ_{250} estimado para cada muestra es inferior al μ_{SP} por dos razones principalmente: 1) porque a 250 K las interacciones dipolares entre partículas deben ser menos importantes y en muchos casos el momento debe ser próximo al de una partícula y 2) el orden interno es menor que en el régimen superparamagnético ya que a esa temperatura la mayoría de las muestras tienen un comportamiento próximo al régimen paramagnético. Por otra parte, como indica la ecuación I.21, el campo a la saturación es inversamente proporcional al momento de la partícula, por lo que las muestras que presentan un mayor valor de μ_{250} , tienen un valor de H_S menor a esa temperatura, y presentan una curva M vs. H más parecida a una S (ZnEt7, ZnEt9, ZnEG_C10, ZnEG16 y ZnEG19, ver Tabla IV.2).

IV.1.5 Dependencia de H_C con el tamaño de partícula

La variación del campo coercitivo con el tamaño de partícula a 2 K (Figura IV.12) muestra para partículas mayores de aproximadamente 10 nm, un aumento de H_C al aumentar el tamaño hasta alcanzar un máximo que marca la frontera entre la zona monodominio y multidominio.¹⁷ Este aumento de H_C es debido a que al aumentar el volumen de la partícula, aumenta la barrera de anisotropía de acuerdo con la ec.I.3 y por tanto se necesita un mayor campo para invertir la magnetización de las partículas. En la zona multidominio, el H_C decrece al aumentar el tamaño ya que el momento magnético neto de cada partícula disminuye al aumentar el número de dominios. En la región monodominio, para partículas del orden de 4 nm, se observa a esta temperatura (2 K), un pequeño aumento del campo coercitivo que se puede atribuir a interacciones entre la capa superficial de espines cantedos entre pequeñas partículas. Estas interacciones como implican la capa superficial supone un endurecimiento magnético y por tanto aumenta el campo coercitivo al contrario de lo que ocurre en las interacciones dipolares entre

nanopartículas de mayor tamaño ya mencionadas (página 121-123). En este último caso, la superficie es mucho menos importante y la interacción ocurre entre los momentos del bulk de distintas partículas que rebajan la constante de anisotropía ablandando magnéticamente el material. Para partículas suficientemente pequeñas en las que la relación superficie/volumen es alta, las interacciones entre ellas pueden aumentar la anisotropía superficial dando lugar a un aumento del H_C . Estas interacciones deben ser muy débiles de forma que sólo se observan a temperaturas muy bajas. En este sentido, a partir de la ec.I.24 se ha calculado la temperatura de congelamiento, $T_{\text{congelamiento}} = 1.5 \text{ K}$ que es una temperatura por debajo de la cual los espines de la superficie están “congelados”. Por lo tanto, a 2 K los espines de la superficie pueden estar “congelados” y esto favorecería que las partículas interaccionen siendo este efecto más importante cuando las partículas son más pequeñas. A 5 K, estas interacciones entre partículas de pequeño tamaño parecen no ser importantes ya que la variación del campo coercitivo con el tamaño indica un aumento de H_C hasta llegar al valor máximo para un tamaño de partícula próximo a 17 nm. Al aumentar la temperatura, el campo coercitivo disminuye en todo el rango de tamaños de partícula estudiado debido a que la fluctuación del momento de las partículas es más fácil y por tanto, el campo necesario para invertir la magnetización es menor. A 30 K, el valor de H_C es casi nulo y las nanopartículas en todo el rango de tamaños estudiado se comportan como superparamagnéticas.

IV.1.6 Estudio del comportamiento magnético en partículas de diferente tamaño por espectroscopía Mössbauer

La técnica de espectroscopía Mössbauer ha resultado útil para el estudio del comportamiento magnético de las distintas muestras de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$. Se realizaron medidas de espectroscopía sin campo aplicado a las muestras ZnEG2, ZnEG11a y ZnEG19 con la intención de estimar su constante de anisotropía efectiva y la temperatura de transición del estado “bloqueado” al superparamagnético.

En la Figura IV.13 se muestran los espectros de Mössbauer a diferentes temperaturas de las muestras ZnEG2, ZnEG11a y ZnEG19 (a, b y c respectivamente). A 1.4 K (Muestra ZnEG2) y 4.2 K (Muestras ZnEG11a y ZnEG19), los espectros pueden describirse por

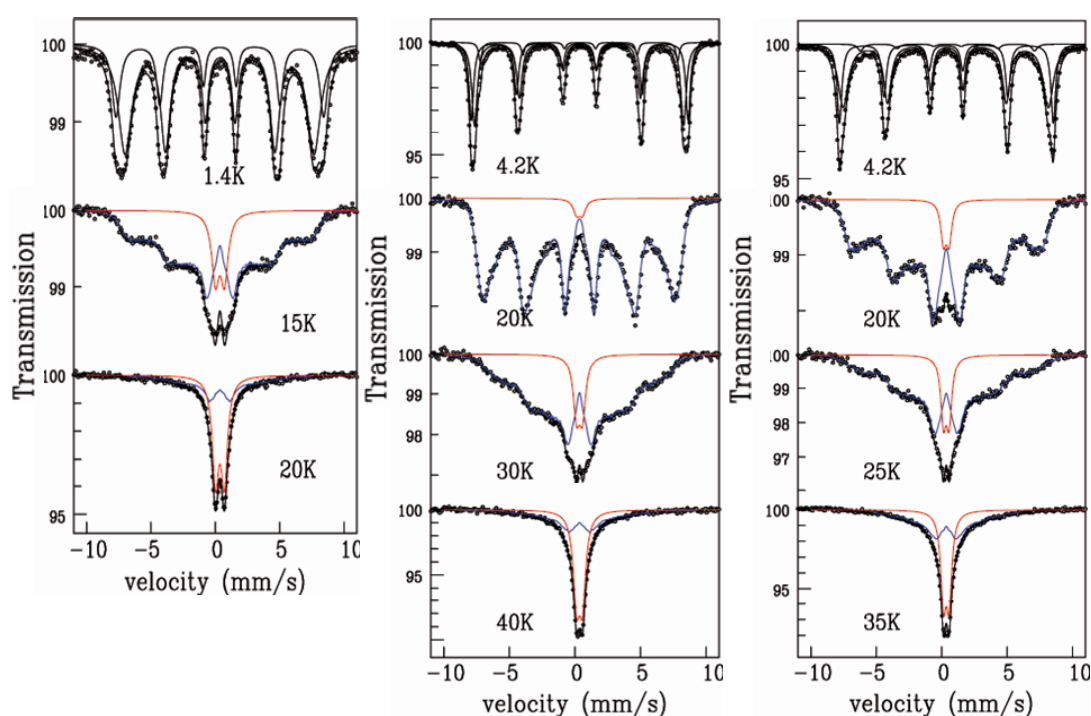


Figura IV.13 Espectros Mössbauer obtenidos a distintas temperaturas correspondientes a las muestras ZnEG2 (a), ZnEG11a (b) y ZnEG19 (c).

dos sextetes ensanchados en los que la forma de las líneas distinta a la Lorentziana pone de manifiesto la presencia de una ligera distribución de parámetros hiperfinos de Fe^{3+} . El campo hiperfino medio es 47.2, 50.2 y 49.9 T para las muestras ZnEG2, ZnEG11a y ZnEG19 respectivamente. Los ajustes que se muestran en la Figura IV.13 son ajustes fenomenológicos con 2 o 3 componentes. Cuando se aumenta progresivamente la

temperatura de medida, las intensidades de los sextetes disminuyen gradualmente y comienza a verse el doblete característico del comportamiento superparamagnético. A medida que aumenta la temperatura, hay un aumento del peso de partículas cuya magnetización fluctúa más rápido que el periodo de Larmor hiperfino asociado al ^{57}Fe τ_L $5 \cdot 10^{-9}$ s. Comparando los espectros Mössbauer de las tres muestras, se puede observar que la aparición del doblete comienza a temperaturas inferiores cuando el tamaño de partícula disminuye. Así, mientras que la muestra ZnEG2 presenta un doblete relativamente marcado a 15 K, las muestras ZnEG11a y ZnEG19 todavía muestran el sextete característico del estado “bloqueado” a 20 K (mejor resuelto en la muestra ZnEG11a que en la ZnEG19). Este hecho refleja la tendencia del aumento de la T_B de Mössbauer (T_B^M) con el aumento del tamaño de partícula. La T_B^M corresponde a la temperatura a la cual la fracción de partículas “bloqueadas” y las que están en estado superparamagnético es igual al 50 %. Los espectros por encima de 4.2 K fueron ajustados a una superposición de dobletes cuadrupolares y a un histograma de campos hiperfinos necesario para tener en cuenta el espectro tan ancho correspondiente a la fracción de partículas “bloqueadas”. En la Figura IV.14 se ha representado la evolución con la temperatura de la fracción superparamagnética $f_p(T)$ para las muestras ZnEG2, ZnEG11a y ZnEG19. Las curvas ajustadas a los datos experimentales fueron calculadas de acuerdo a la expresión:

$$f_p(T) = \int_0^{V_b(T)} \frac{p(V)V}{\langle V \rangle} dV$$

donde $p(V)$ es la función de distribución de volumen, tomada como logarítmica-normal y $V_b(T)$ es el volumen de “bloqueo” que depende de la densidad de anisotropía K :

$$V_b(T) = \frac{\kappa_B T}{K} \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}$$

donde τ_m es el tiempo característico de medida ($\approx 10^{-8}$ s para la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe) y τ_0 un tiempo microscópico de prueba de aproximadamente 10^{-10} s.¹⁸ Los puntos experimentales se ajustaron a dicha fórmula asumiendo una distribución de volumen determinada a partir de las imágenes TEM. Como se puede observar, la muestra ZnEG2 presenta una T_B^M entorno a 20 K y las muestras ZnEG11a y ZnEG19 en torno a 38 y 34 K respectivamente. El valor ligeramente menor de T_B^M para el caso de la muestra ZnEG19, puede ser debido a una distribución de tamaños de partícula más ancha como queda

reflejado en la curva. El ajuste de estas curvas también permite obtener una estimación de la constante de anisotropía efectiva que toma valores de $7(3) \cdot 10^5$, $4(2) \cdot 10^4$ y $4(2) \cdot 10^3$ erg/cm³ para las muestras ZnEG2, ZnEG11a y ZnEG19 respectivamente. Esto es consistente con el hecho de que cuando se reduce el tamaño de partícula, la relación superficie/volumen aumenta y por tanto son más importantes los fenómenos de superficie. Así, a medida que el tamaño de partícula se reduce, la anisotropía de superficie aumenta haciendo que la constante de anisotropía efectiva sea mayor.

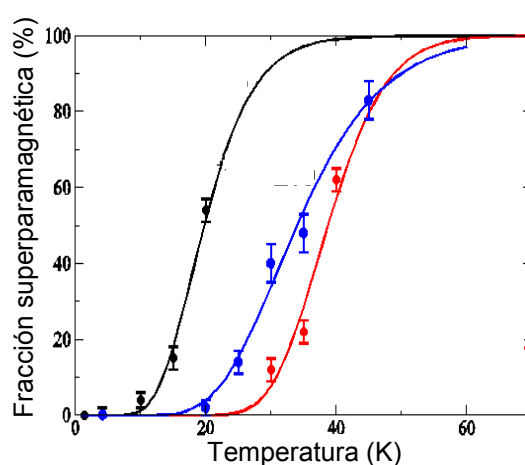


Figura IV.14 Dependencia de la fracción superparamagnética con la temperatura determinada a partir de medidas de espectroscopía Mössbauer de las muestras ZnEG2 (●), ZnEG11a (●) y ZnEG19 (●).

IV.2 Partículas de $CoFe_2O_4$

IV.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

Medidas de susceptibilidad magnética

En la Figura IV.15 y Figura IV.16 se muestran las curvas de susceptibilidad ZFC y FC medidas a 500 Oe en el rango de temperatura de 5-300 K de las muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas por distintos métodos y en distintas condiciones. En la Figura IV.17 se muestran las curvas de susceptibilidad ZFC y FC de las muestras CoEG6MW y CoA16 medidas hasta 600 y 700 K respectivamente. También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras y a partir de la pendiente correspondiente al rango de temperatura T_B -T con un menor cambio de pendiente, se ha calculado un valor de μ_{SP} de $2.6 \cdot 10^3$ y $4 \cdot 10^3 \mu_B$ para las muestras CoEG6MW y CoA16 respectivamente.

En el caso de las muestras con tamaño de partícula nanométrico la temperatura de bloqueo ha sido estimada a partir del máximo de la curva ZFC y los valores obtenidos se recogen en la Tabla IV.3. En las muestras con T_B inferior a 300 K, la susceptibilidad magnética aumenta al aumentar el tamaño de partícula entre 2 y 6 nm. Además, en el caso de la muestra CoC, las curvas de susceptibilidad presentan valores similares en el rango 5-300 K a los que presentan las muestras con tamaño de partícula nanométrico.

Además, se observa un aumento de la T_B a medida que aumenta el tamaño de partícula (Tabla IV.3). La evolución de la temperatura de bloqueo se debe al aumento de la barrera de anisotropía que aumenta al aumentar el volumen de la partícula y la constante de anisotropía (ec.I.8)

Con objeto de estudiar la dependencia de la T_B con el campo aplicado, se realizaron medidas de susceptibilidad a distintos campos correspondientes a la muestra CoEG7c (ver Figura IV.18). Las curvas de susceptibilidad muestran un desplazamiento de la T_B a valores más pequeños a medida que aumenta el campo aplicado. La dependencia de la T_B con el campo aplicado se ha ajustado a la ec. 1.9 y se ha obtenido un valor de $T_B(0) = 315$ (10) K.

Tabla IV.3 Parámetros magnéticos de las muestras de CoFe_2O_4

Muestra	$T_{B,500 \text{ Oe}}$ (K)	$H_{C, 5K}$ (Oe)	M_S		K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
			(emu/g)	μ_B		
CoC	$T_O > 300$	4445	88.7	3.7	$7.4 \cdot 10^5$	3150
CoEG6MW	224	6592	74.2	3.1	$6.9 \cdot 10^5$	3513
CoA11	>300	10550	77.4	3.2	$4.1 \cdot 10^5$	2015
CoA12	>300	10465	80.5	3.4	$4.4 \cdot 10^5$	2057
CoA15	>300	11790	79.9	3.3	$4.0 \cdot 10^5$	1886
CoA16	560	12313	80.2	3.4	$4.1 \cdot 10^5$	1882
CoEG2	125	11693	67.2	2.8	$5.7 \cdot 10^5$	3200
CoEG3a	161	2690	68.0	2.8	$5.9 \cdot 10^5$	3287
CoEG3b	164	9050	60.0	2.5	$5.3 \cdot 10^5$	3328
CoEG3c	181	9013	67.4	2.8	$6.1 \cdot 10^5$	3433
CoEG4a	235	7516	84.0	3.5	$7.4 \cdot 10^5$	3324
CoEG4b	206	8048	80.8	3.4	$7.5 \cdot 10^5$	3522
CoEG5	247	6200	92.3	3.9	$8.5 \cdot 10^5$	3470
CoEG6a	240	9264	82.8	3.5	$6.4 \cdot 10^5$	2909
CoEG6b	237	9295	82.2	3.4	$6.6 \cdot 10^5$	3044
CoEG7a	295	7831	87.4	3.7	$7.7 \cdot 10^5$	3321
CoEG7b	300	7452	87.4	3.7	$6.9 \cdot 10^5$	2982
CoEG7c	266	8935	85.6	3.6	$6.5 \cdot 10^5$	2880
CoEG8a	>300	9504	83.4	3.5	$6.1 \cdot 10^5$	2787
CoEG8b	>300	11298	83.8	3.5	$5.3 \cdot 10^5$	2407
CoEG8c	>300	8520	86.7	3.6	$6.3 \cdot 10^5$	2753
CoEG9a	>300	9660	80.8	3.4	$5.5 \cdot 10^5$	2591
CoEG9b	>300	9958	85.1	3.6	$6.1 \cdot 10^5$	2732
CoEG9c	>300	7277	89.6	3.8	$6.3 \cdot 10^5$	2664
CoEG9d	>300	12513	83.3	3.5	$4.4 \cdot 10^5$	1995
CoEG10	>300	8180	91.0	3.8	$6.7 \cdot 10^5$	2782
CoEG11	>300	10304	84.2	3.1	$6.5 \cdot 10^5$	2914

$T_{B,500 \text{ Oe}}$: temperatura de bloqueo para un campo aplicado de 500 Oe, $H_{C, 5K}$: campo coercitivo a 5 K, μ_{SP} : momento superparamagnético efectivo, T_O : temperatura de orden, M_S : momento

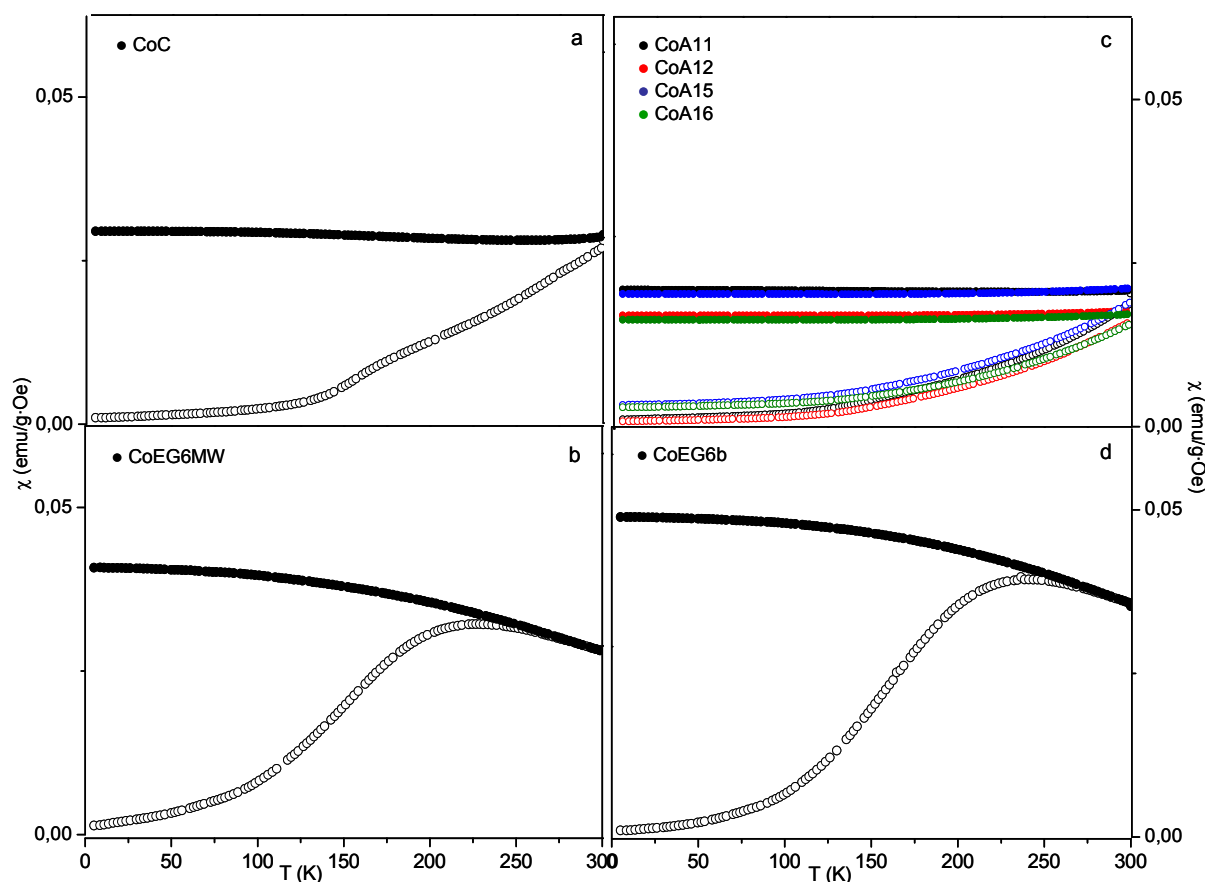


Figura IV.15 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de la muestra obtenida por el método cerámico (a), la obtenida por el método solvotermal asistido por microondas (b), y las obtenidas por el método solvotermal empleando agua (c) y etilenglicol como disolvente (d)

Medidas de magnetización frente al campo aplicado

En la Figura IV.19(a-d), Figura IV.20(a-d) y Figura IV.21(a-d) se pueden ver las curvas de magnetización frente a campo aplicado (M vs. H) a 5 K, de las muestras obtenidas por distintos métodos y en distintas condiciones. Además, en la Figura IV.19(e-h), Figura IV.20(e-h) y Figura IV.21(e-h) se muestran las curvas M vs. H a 250 K de las mismas muestras.

Las curvas M vs. H se han ajustado a la ley de la aproximación a la saturación (ec. I.22) y los datos obtenidos de M_s , K y H_K se recogen en la Tabla IV.3 junto con los valores estimados de campo coercitivo a 5 K. En la Figura IV.22 se muestra la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula a 5, 60 y 250 K.

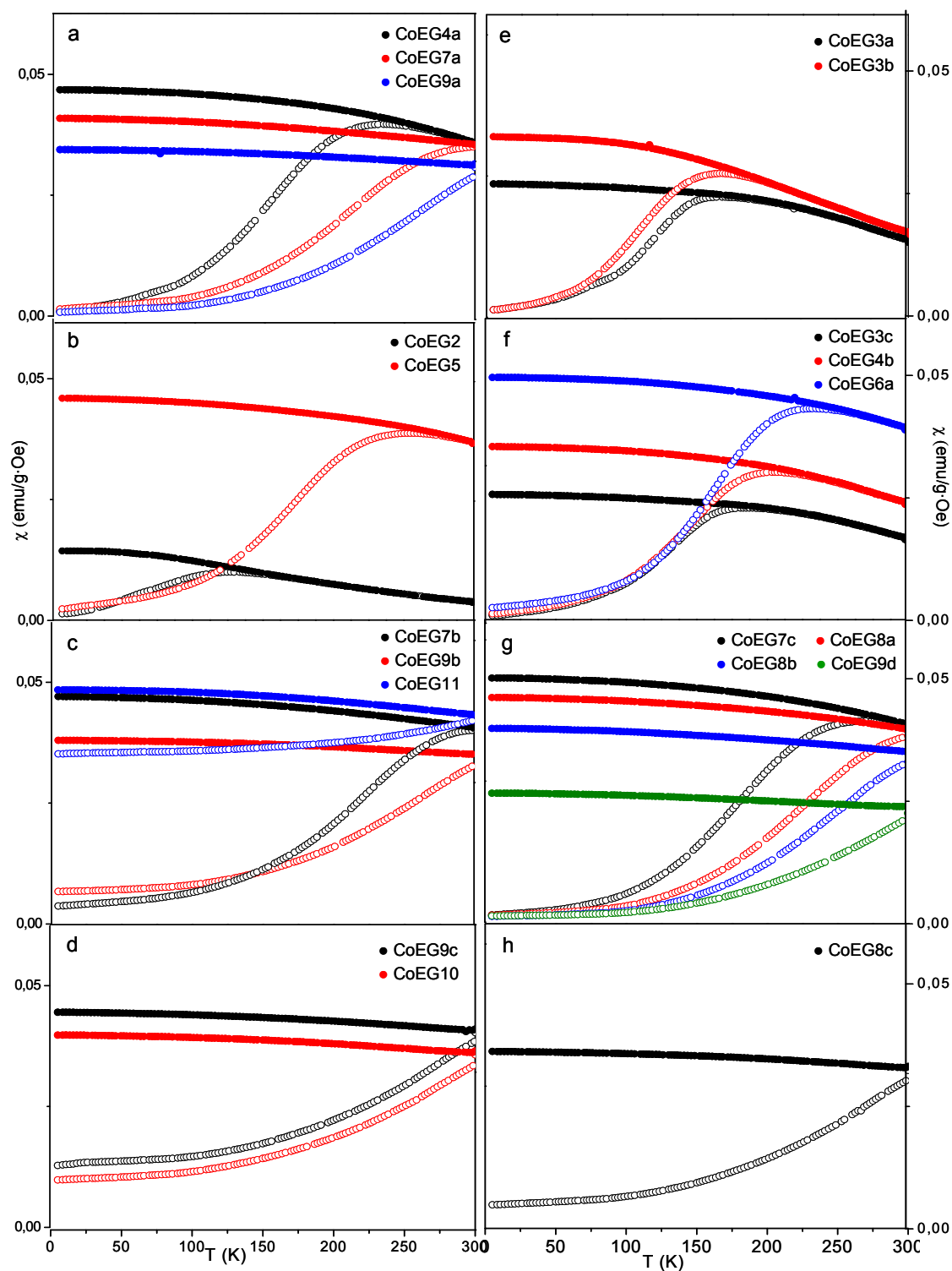


Figura IV.16 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras obtenidas por el método solvotermal empleando etilenglicol como disolvente con una concentración de KOH 0.5 M (a-d) y 2.0 M (e-h)

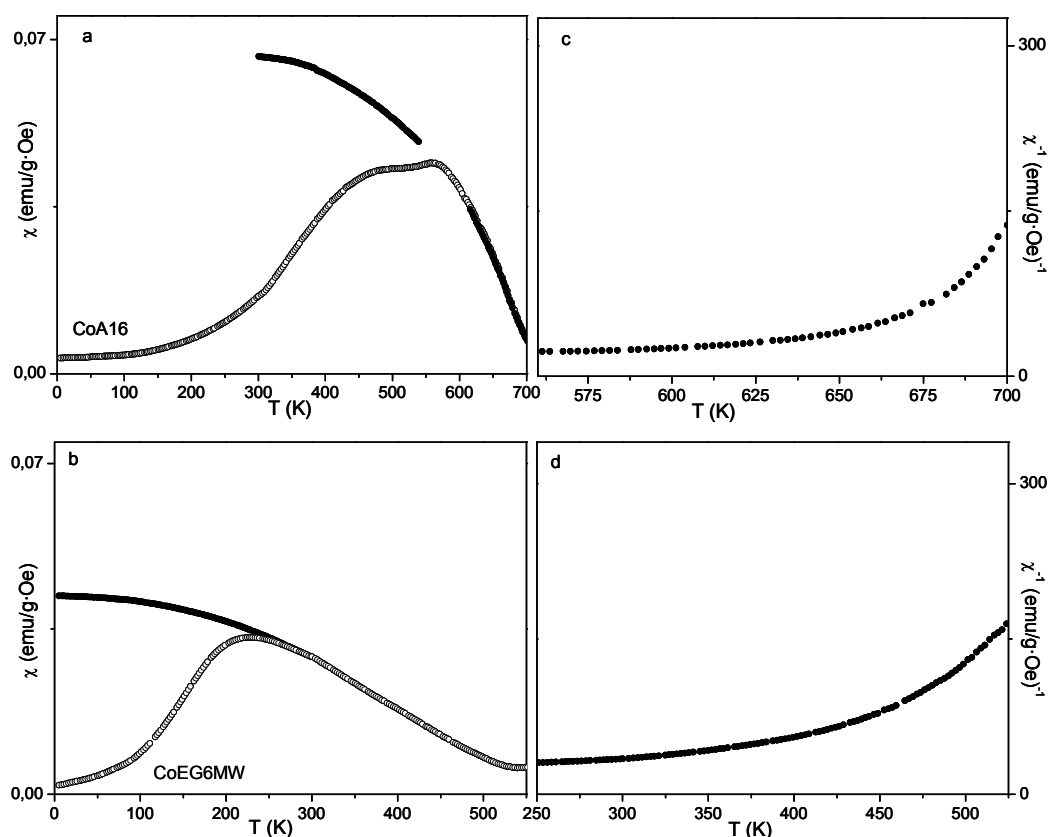


Figura IV.17 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras CoA16 y CoEG6MW (a y b) medidas hasta ~ 700 K. También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras.

Las curvas M vs. H de todas las muestras presentan valores de magnetización muy parecidos, y en el caso de las muestras con una T_B por encima de 300 K los valores de magnetización medida a 5 y 250 K son muy similares puesto que ambas temperaturas están en el régimen en el que las partículas se encuentran bloqueadas. Por el contrario, la curva M vs. H a 250 K de las muestras con una T_B inferior a 250 K muestra valores de magnetización inferiores ya que la temperatura en ese caso está en el rango de temperatura en el que las muestras se comportan como superparamagnéticas y la energía térmica tiende a vencer la barrera de anisotropía (Figura IV.19, IV.20 y IV.21).

Como se puede observar en la Tabla IV.3, los valores más bajos de M_S corresponden a las partículas más pequeñas (de 2 a 6 nm), y para tamaños mayores varía muy poco. Se ha calculado el espesor de la capa superficial no magnética¹⁹ según la ec. I.13 y se ha

encontrado un valor de 2.7 Å. La constante de anisotropía efectiva presenta un valor similar para todas las muestras, aunque en el caso de las obtenidas empleando agua como

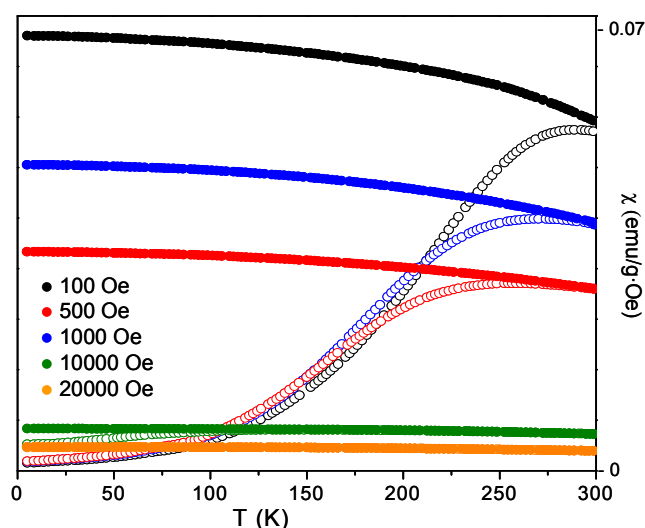


Figura IV.18 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética medidas a distintos campos correspondientes a la muestra CoEG7c.

disolvente los valores son ligeramente inferiores a los del resto de las muestras (Tabla IV.3). Por otra parte, las muestras con tamaño de partícula entre 2 y 5 nm, presentan los valores más elevados de H_K , y a partir de 5 nm el valor de este parámetro disminuye (Tabla IV.3). Además, las muestras obtenidas con agua como disolvente parecen presentar valores más bajos en comparación con las muestras de tamaño similar preparadas con etilenglicol. Por otra parte, la muestra obtenida por el método cerámico, presenta una magnitud de M_S similar al que presentan las muestras de tamaño de partícula nanométrico, una constante de anisotropía efectiva ligeramente superior, un valor de H_K similar al que presentan el resto de las muestras y el campo coercitivo es menor (Tabla IV.3).

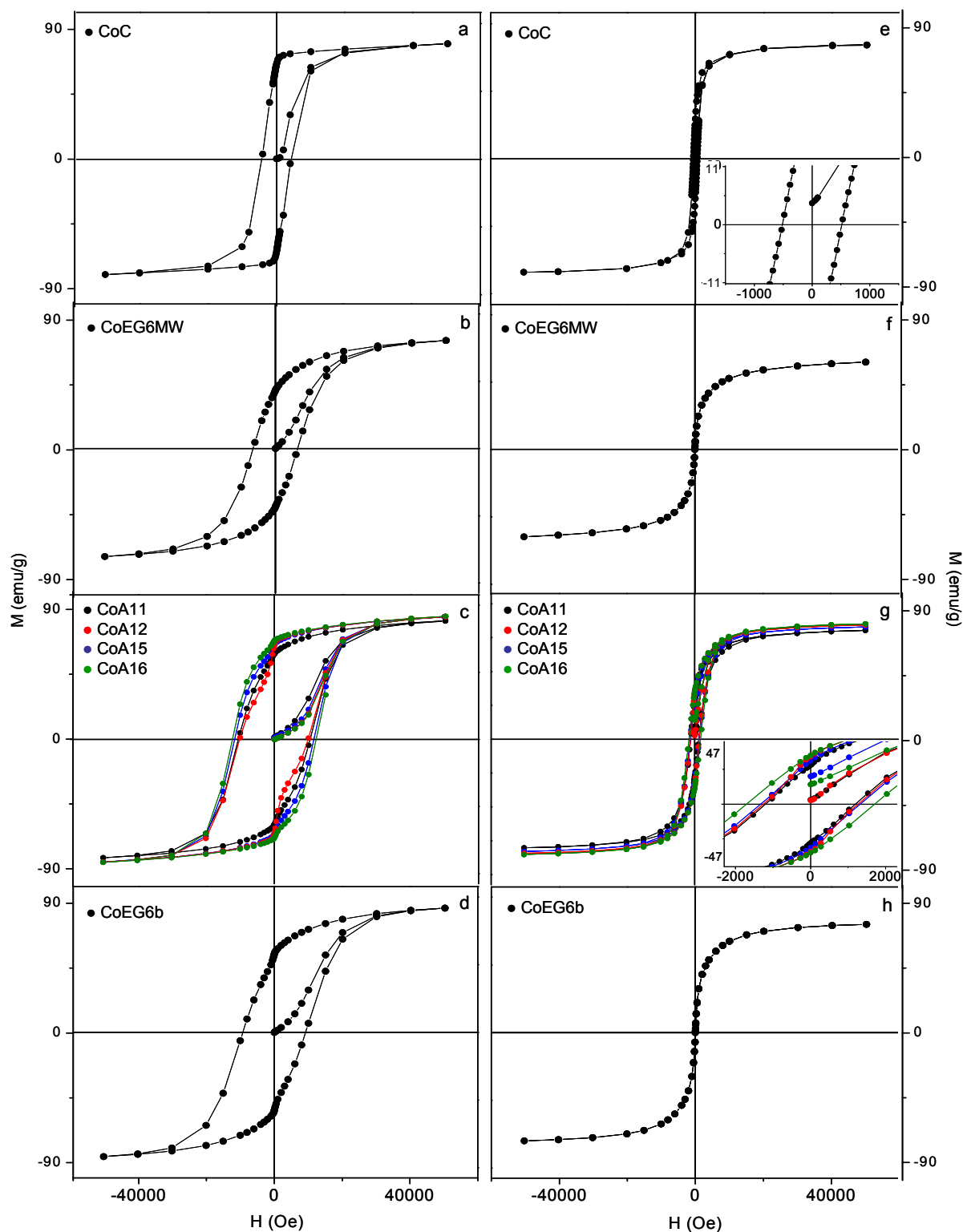


Figura IV.19 Curvas M vs. H medidas a 5 y 250 K de las muestras obtenidas por el método cerámico (a, e), por el método solvotermal asistido por microondas (b, f), y el método solvotermal empleando agua (c, g) y etilenglicol (d, h) como disolvente.

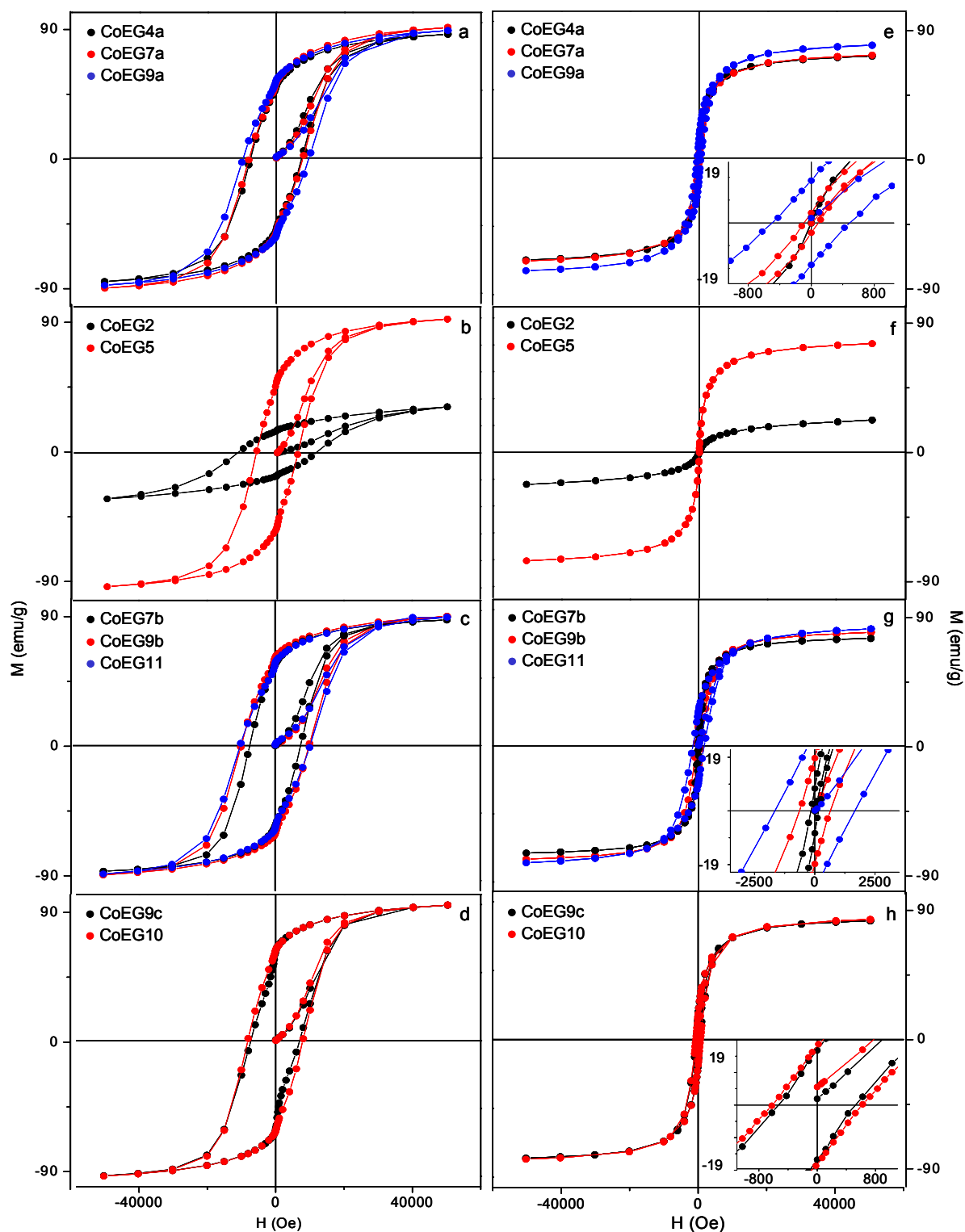


Figura IV.20 Curvas M vs H medidas a 5 K (a-d) y 250 K (e-h) de las muestras obtenidas por el método solvotermal con una concentración de KOH 0.5 M

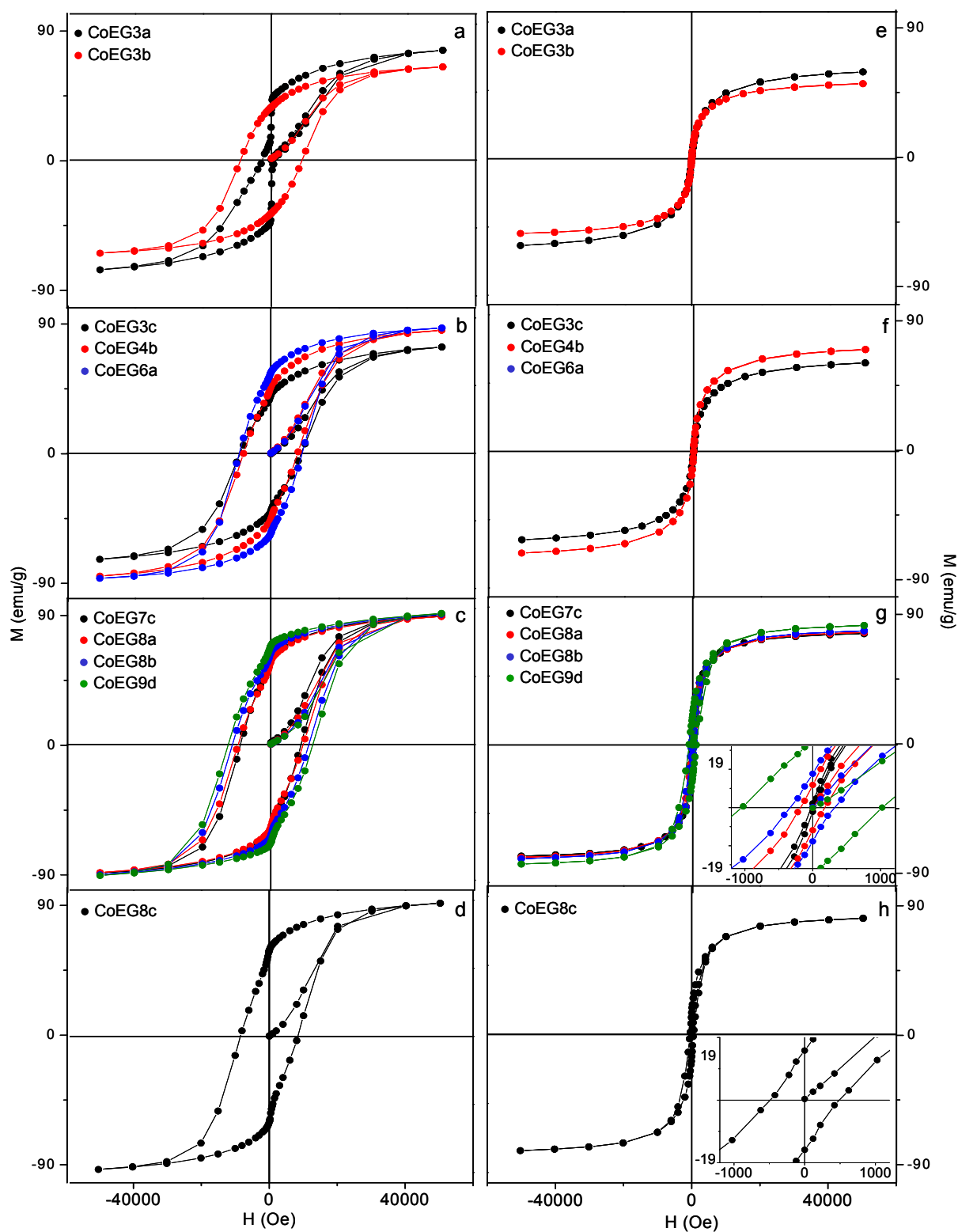


Figura IV.21 Curvas M vs H medidas a 5 (a-d) y 250 K (e-h) de las muestras obtenidas por el método solvotermal con una concentración de KOH 2.0 M

En la Figura IV.22, se observa que al aumentar la temperatura disminuye el campo coercitivo, es decir, la energía térmica favorece la rotación del momento magnético de la

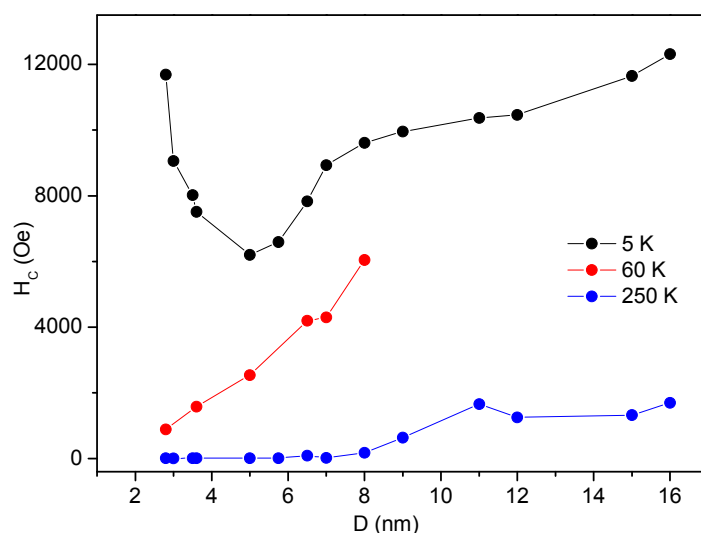


Figura IV.22 Dependencia del campo coercitivo a 5, 60 y 250 K con el tamaño de partícula en muestras de $CoFe_2O_4$ obtenidas por el método solvotermal.

partícula. Además, a 5 K la coercitividad decrece para tamaños de partícula de 2 a 5 nm y aumenta para tamaños mayores. En cambio, a 60 K se observa un aumento de H_C para tamaños de partícula entre 2 y 8 nm, y a 250 K el campo coercitivo es casi nulo para tamaños de partícula de hasta 8 nm, y para tamaños mayores H_C aumenta ligeramente.

IV.2.2 Influencia del tamaño de partícula en los parámetros magnéticos

El comportamiento ferrimagnético que presenta la muestra obtenida por el método cerámico queda reflejado en las curvas ZFC/FC de susceptibilidad magnética (Figura IV.15a) que muestran altos valores de magnetización y en la irreversibilidad en las curvas M vs. H (Figura IV.19a). Por otra parte, la mayoría de las muestras con tamaño de partícula nanométrico presentan comportamiento superparamagnético a temperaturas superiores a la ambiente como se deduce de las curvas de susceptibilidad en las que no se observa máximo de la curva ZFC (Figura IV.15, IV.16 y IV.17). Las curvas M vs. H

medidas a 5 K reflejan el comportamiento ferrimagnético de la muestra CoC y de las muestras con tamaño de partícula nanométrico (Figura IV.19, IV.20 y IV.21). Sin embargo, la muestra obtenida por el método cerámico presenta un H_C menor debido a que las partículas por ser de gran tamaño están formadas por varios dominios magnéticos y la coercitividad en un sistema multidominio es menor porque el movimiento de las paredes supone menos energía que la rotación del momento magnético de la partícula. El valor de $M_S = 3.7 \mu_B$ encontrado para la muestra CoC coincide con los valores tabulados para este compuesto,²⁰ por lo que se puede considerar que esta muestra presenta la mayoría de los cationes Co^{2+} localizados en huecos octaédricos. Esto estaría de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de los espectros XAS en los que la muestra preparada por el método cerámico es la que presenta un mayor número de cationes Fe^{3+} en huecos tetraédricos (ver Capítulo III.3.2). Por otra parte, los resultados del análisis XAS en las muestras con tamaño de partícula nanométrico indican que el grado de inversión en la estructura espinela $(Fe_{1-x}Co_x)[Co_{1-x}Fe_x]O_4$ varía en el sentido $CoC < CoEG9d < CoEG4a \sim CoA16 \sim CoEG7b \sim CoEG6MW \sim CoA11$. Esto parece indicar que en las nanopartículas de $CoFe_2O_4$, el efecto del tamaño de partícula en el grado de inversión no es muy significativo. De acuerdo con esto, la evolución de la magnetización para partículas de 2 a 6 nm debe ser sólo consecuencia de la variación en el tamaño de las partículas. Al aumentar el tamaño de las partículas, la proporción de portadores de momento acoplados aumenta porque disminuye la relación superficie/volumen, y para partículas con tamaño para el que la superficie deja de ser importante, la magnetización prácticamente no varía con el tamaño.

Por otra parte, las muestras preparadas empleando agua como disolvente presentan los valores más bajos de K y H_K (Tabla IV.3). Los valores de la constante de anisotropía son similares a los obtenidos por otros autores⁵ y están de acuerdo con los pequeños valores de M_S (Tabla IV.3). Sin embargo, como la morfología de las partículas también afecta la constante de anisotropía,²¹ el hecho de que los valores de K sean bajos podría relacionarse con la forma poliédrica de las partículas distinta a la que presentan el resto de las muestras (Figura III.9 y III.10). La relación entre los valores K y M_S es menor que en el resto de las muestras como indican los valores de H_K más pequeños.

Por otra parte, las muestras de $CoFe_2O_4$ presentan una constante de anisotropía mayor a la que presentan las ferritas $ZnFe_2O_4$ (Tabla IV.1) y $NiFe_2O_4$ (Tabla IV.4) con tamaño de partícula nanométrico, debido al acoplamiento espín-órbita.

El efecto que se observa de la temperatura en el campo coercitivo es análogo que para nanopartículas de $ZnFe_2O_4$, en el sentido de una disminución del campo coercitivo al aumentar la temperatura. La dependencia de la coercitividad a 5 K con el tamaño de partícula (Figura IV.22), muestra un descenso de H_C al aumentar el tamaño de 2 a 5 nm y un aumento para partículas de mayor tamaño como ya ha sido observado en trabajos previos.²² Los valores elevados de H_C encontrados en las muestras con un tamaño de partícula de 2 a 5 nm pueden estar relacionados como en el caso de las nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ de tamaño semejante a 2 K, con interacciones entre la capa superficial formada por espines cantedos de las nanopartículas de pequeño tamaño. Estas interacciones modifican la anisotropía superficial de forma que la anisotropía efectiva del sistema queda incrementada como queda reflejado en los altos valores de H_K . Este efecto de la modificación de la anisotropía superficial se hace más importante a medida que disminuye el tamaño de partícula puesto que aumenta la relación superficie/volumen. Para una relación correspondiente a un tamaño de partícula de 5 nm este efecto parece que deja de ser importante y para tamaños superiores se observa un aumento del valor de H_C con el tamaño propio de un sistema monodominio. Este tipo de dependencia no se observa a 60 K, probablemente porque la energía térmica anula las interacciones entre la capa superficial de espines cantedos de las partículas cuando estas son de tamaños reducidos. Por otra parte, la curva correspondiente a 250 K presenta un valor de H_C casi nulo para muestras con un tamaño de partícula entre 2 y 8 nm revelando que en ese rango de tamaños las partículas se comportan como superparamagnéticas. Para tamaños superiores, se observa un ligero aumento del valor de H_C con el tamaño característico del régimen monodominio.

IV.2.3 Interacciones entre partículas

Con objeto de estudiar las interacciones entre partículas de $CoFe_2O_4$, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética AC de la muestra CoEG3a que presenta una T_B inferior a 300 K. La componente real $\chi'(T)$ medida a distintas frecuencias (1-1000 Hz), se muestra en la Figura IV.23.

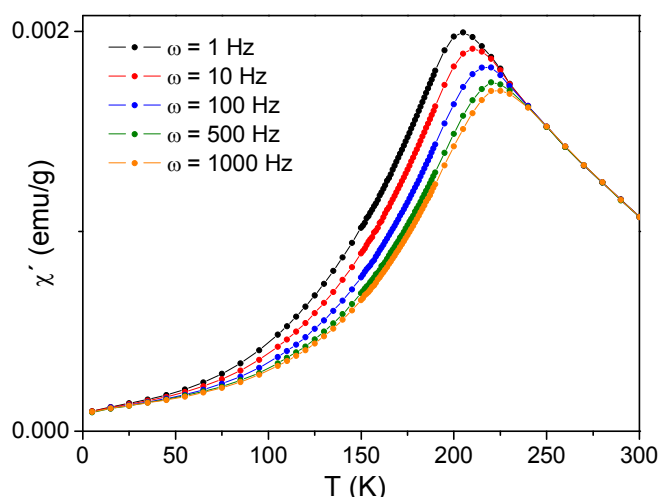


Figura IV.23 Dependencia de la componente real de la susceptibilidad AC con la temperatura de la muestra CoEG3a.

Se observa un máximo que se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la frecuencia y en la zona en la que las partículas se comportan como superparamagnéticas, a temperaturas superiores a la del máximo, la susceptibilidad es independiente de la frecuencia.¹⁹ A partir de los valores de temperatura correspondientes al máximo y mediante la ec.I.11, se ha calculado el parámetro Φ que indica que hay interacciones entre partículas en la muestra CoEG3a ya que el valor obtenido $\Phi = 0.03$, es menor al característico de un sistema formado por partículas no interaccionantes ($\Phi = 0.1$)^{19, 23}

De la representación Arrhenius $\ln(1/\omega)$ vs. $1/T'_{max}$ (ver Figura IV.24) se ha obtenido el valor del tiempo de giro de los momentos magnéticos en los ejes de fácil imanación, τ_0 . El valor obtenido es de $3.76 \cdot 10^{-37}$ s muy inferior al característico del comportamiento Néel-Arrhenius de $\tau_0 = 10^{-9}$ - 10^{-11} s que corresponde a partículas superparamagnéticas no

interaccionantes.¹⁹ Estos resultados indican la existencia de interacciones entre partícula y por tanto el sistema puede describirse mediante el modelo de Vogel-Fulcher.^{19,24} Del ajuste de los datos experimentales a la ec. I.10 se ha obtenido una temperatura de interacción entre las partículas de $T_{in} = 168.0$ K.

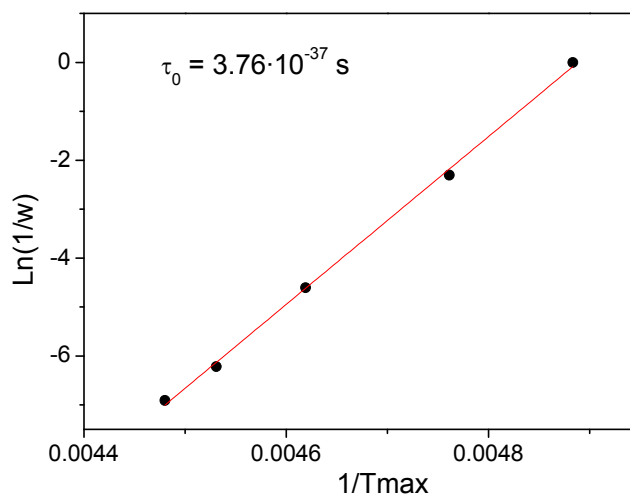


Figura IV.24 Representación tipo Arrhenius del tiempo de relajación τ frente a la inversa de T'_{max} obtenida de la parte real de la susceptibilidad AC $\chi'(T)$ correspondiente a la muestra CoEG3a.

IV.3 Partículas de NiFe_2O_4

IV.3.1 Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización

Medidas de susceptibilidad magnética

En la Figura IV.25(a-b) y Figura IV.26(a-c) se muestran las curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética medidas a 500 Oe correspondientes a las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas por distintos métodos y en distintas condiciones. En la Figura IV.25c y Figura IV.26(d-f) se pueden observar las curvas $1/\chi$ vs. T de las mismas muestras. En la Figura IV.27 se muestra las curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética medidas hasta 600-700 K de las muestras NiEG7b y NiEG12 (a y b) junto con la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras (c y d). Se ha calculado el μ_{SP} de las muestras con tamaño de partícula nanométrico, ajustando los datos de la inversa de la susceptibilidad a la ley de Curie-Weiss para el rango $T_{\text{B}} - T$ que presenta menor cambio de pendiente.

Los valores de T_{B} a 500 Oe ha sido estimada para todas las muestras con tamaño de partícula nanométrico a partir del máximo de la curva ZFC de susceptibilidad y los valores obtenidos se recogen en la Tabla IV.4

Tabla IV.4 Parámetros magnéticos de las muestras de NiFe_2O_4 obtenidas por distintos métodos y en distintas condiciones.

Muestra	$T_{\text{B},500 \text{ Oe}}$ (K)	$H_{\text{C}}, 5\text{K}$ (Oe)	$\mu_{\text{SP}} (\mu_{\text{B}})$	$T_{\text{O}} (\text{K})$	M_{S}		K (erg/cm ³)	$H_{\text{K}} (\text{Oe})$
					(emu/cm ³)	μ_{B}		
NiC	-	203	-	> 300	263.0	2.1	$2.6 \cdot 10^5$	1977
NiEG4MW	30	260	$5.6 \cdot 10^3$	> 300	228.6	1.7	-	-
NiEG2b	16	290	$2.4 \cdot 10^3$	100	121.5	0.9	$1.6 \cdot 10^5$	2634
NiEG3b	27	286	$9.0 \cdot 10^3$	> 300	259.1	2.0	$1.7 \cdot 10^5$	1312
NiEG6b	34	224	$2.6 \cdot 10^4$	> 300	369.2	2.8	$1.7 \cdot 10^5$	921
NiEG7b	40	208	$2.7 \cdot 10^4$	> 300	362.3	2.7	-	-
NiEG9	60	214	$4.4 \cdot 10^4$	> 300	354.2	2.7	$7.9 \cdot 10^4$	446
NiEG12	37	196	$1.7 \cdot 10^5$	> 300	340.0	2.6	$1.5 \cdot 10^5$	882

$T_{\text{B},500 \text{ Oe}}$: temperatura de bloqueo para un campo aplicado de 500 Oe, $H_{\text{C}, 5\text{K}}$: campo coercitivo a 5 K, μ_{SP} : momento superparamagnético efectivo, T_{O} : temperatura de orden, M_{S} : momento a la saturación, K : constante de anisotropía, H_{K} : campo de la anisotropía.

Los valores de μ_{SP} obtenidos se recogen en la Tabla IV.4 y se muestran frente al tamaño de partícula en la Figura IV.28. Además, se ha calculado el μ_{250} ajustando los datos experimentales de la inversa de la susceptibilidad en el rango 245-255 K a la Ley de Curie-Weiss y los datos obtenidos se recogen en la Tabla IV.5.

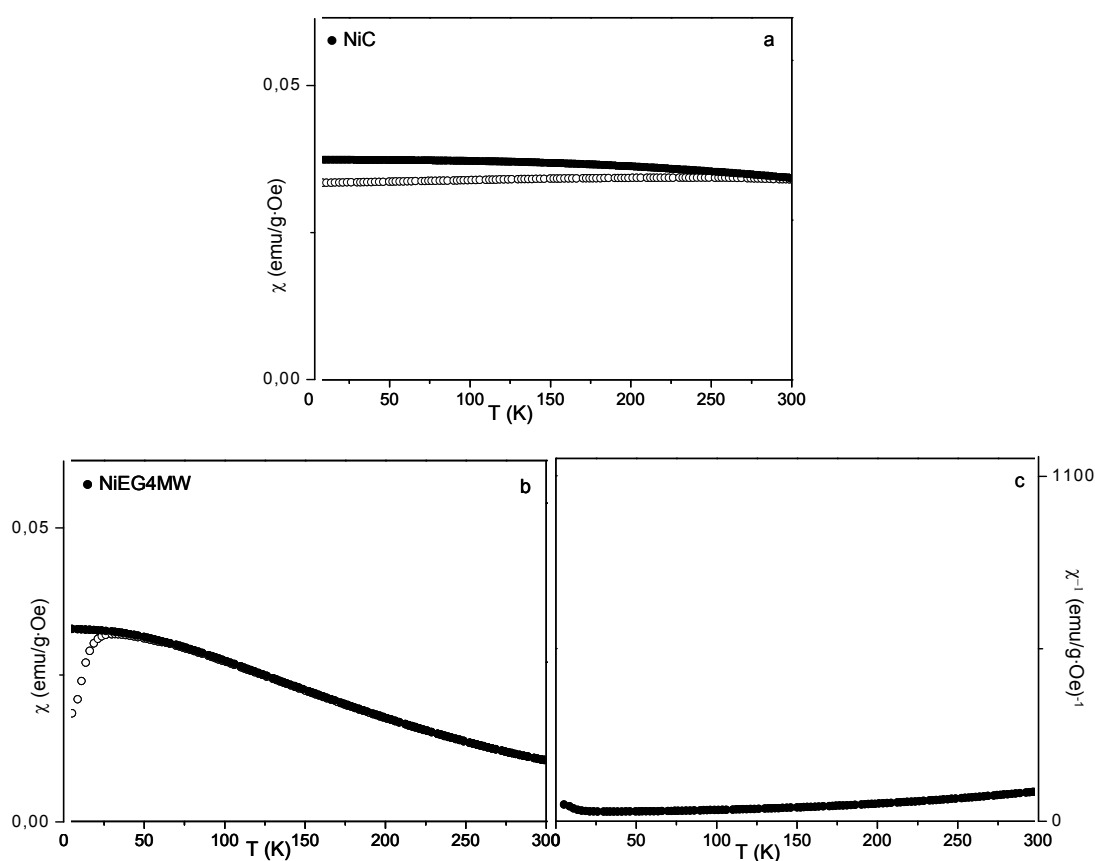


Figura IV.25 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras obtenidas por el método cerámico (a) y el método solvotermal asistido por microondas (b). Se muestra además la inversa de la susceptibilidad de las muestras obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas (c).

En la Figura IV.28(a-b) y Figura IV.29(a-c) se muestran las curvas M vs. H medidas a 5 K correspondientes a las muestras preparadas por distintos métodos y en distintas condiciones y en la Figura IV.28(c-d) y Figura IV.29(d-e) se han representado las curvas M vs. H medidas a 250 K de las mismas muestras. Los datos experimentales han sido ajustados a la ec. I.22 y los valores de M_S y K obtenidos a 5 K se recogen en la Tabla

IV.4 junto con los valores calculados de H_K (ec. I.5) y los estimados de H_C . En la Tabla IV.5 se recogen los valores de M_S y H_S a 250 K.

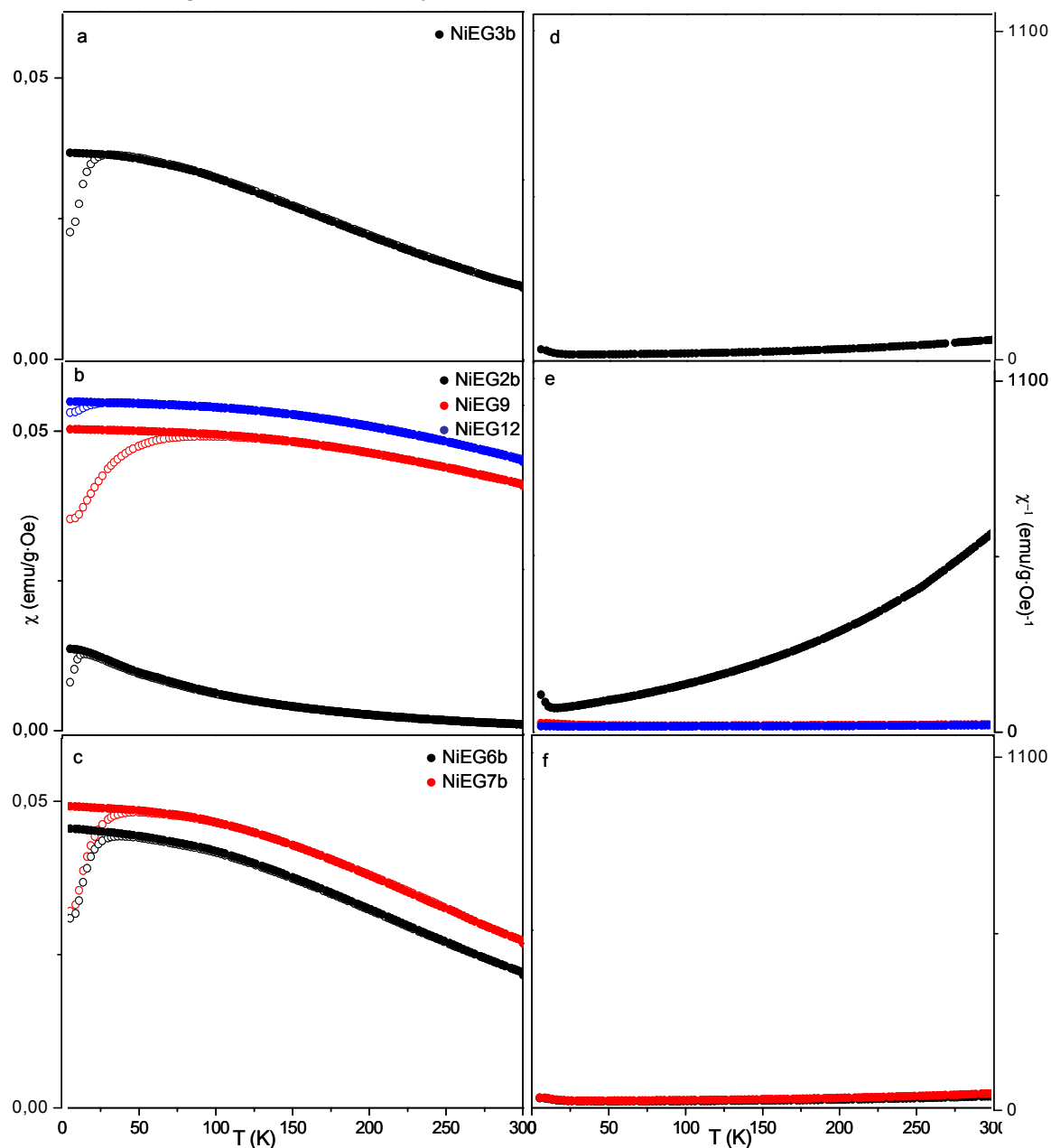


Figura IV.26 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras obtenidas por el método solvotermal (a-c). Se muestra además la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras (d-f).

Como se puede observar en la Figura IV.25 y Figura IV.26, la muestra obtenida por el método cerámico y las muestras con tamaño de partícula nanométrico presentan curvas de susceptibilidad semejantes, excepto la muestra NiEG2b que muestra valores inferiores.

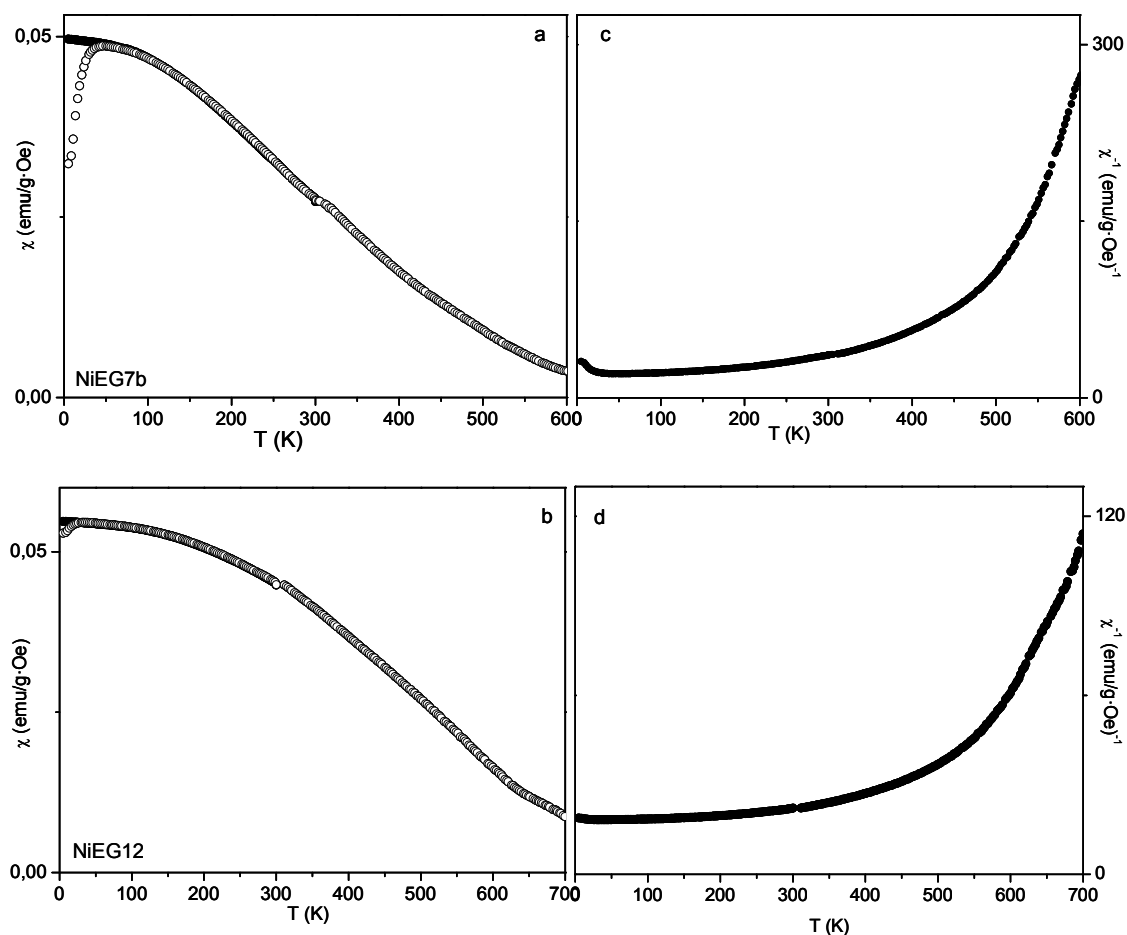


Figura IV.27 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras NiEG7b y NiEG12 (a y b) medidas hasta 600 y 700 K respectivamente. También se muestra la inversa de la susceptibilidad de las mismas muestras.

Al igual que en el caso de las muestras de $ZnFe_2O_4$ y $CoFe_2O_4$, las curvas de susceptibilidad muestran valores más altos al aumentar el tamaño de partícula (muestras NiEG2b, NiEG3b, NiEG6b, NiEG7b, NiEG9 y NiEG12, Figura IV.26). En el mismo sentido se observa un desplazamiento de la T_B hacia valores más elevados que se puede relacionar con la mayor energía térmica necesaria para rotar momentos magnéticos de

mayor magnitud al aumentar el tamaño (ec. I.7) y con las interacciones entre partículas que ensanchan el máximo de la curva ZFC.¹²

Todas las muestras presentan valores de susceptibilidad muy altos en todo el rango de temperatura estudiado, lo que revela que se comportan como superparamagnéticas hasta temperaturas superiores a 300 K. En cambio, en las curvas ZFC/FC de la muestra NiEG2b la susceptibilidad cae más rápidamente con la temperatura y a partir de 150 K aproximadamente presenta valores muy bajos.

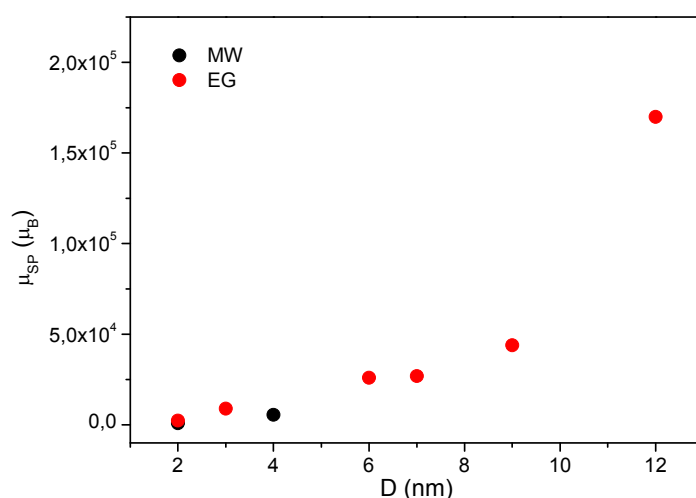


Figura IV.28 Valor del μ_{SP} efectivo frente al tamaño de partícula para las muestras obtenidas por el método solvotermal (EG) y por el método solvotermal asistido por microondas (MW).

Tabla IV.5 Parámetros magnéticos de las muestras de NiFe_2O_4 a 250 K.

Muestra	μ_{250} (μ_B)	$M_{S,250}$		$H_{s,250}$ (Oe)	Muestra	μ_{250} (μ_B)	$M_{S,250}$		$H_{s,250}$ (Oe)
		(emu/g)	(μ_B)				(emu/g)	(μ_B)	
NiEG4MW	$2.8 \cdot 10^3$	41.3	1.7	1313	NiEG6b	$4.8 \cdot 10^3$	66.6	2.7	782
NiEG2b	$1.4 \cdot 10^3$	11.6	0.5	27337	NiEG7b	$6.4 \cdot 10^3$	65.4	2.6	581
					NiEG9	$2.6 \cdot 10^4$	64.0	2.6	144
NiEG3b	$3.0 \cdot 10^3$	46.8	1.9	1215	NiEG12	$3.1 \cdot 10^4$	61.4	2.5	121

μ_{250} : momento magnético efectivo a 250 K, $M_{S,250}$: momento magnético a la saturación a 250 K, $H_{S,250}$: campo a la saturación a 250 K

En las curvas $1/\chi$ vs. T se observa que en el caso de la muestra NiEG2b la temperatura a la que el orden interno empieza a desaparecer está entorno a 100 K y en el resto de

muestras la T_O es superior a 300 K, reflejando un mayor campo molecular interno. Por otra parte, los valores de μ_{SP} recogidos en la Tabla IV.4 están comprendidos entre 10^3 a $10^5 \mu_B$ dependiendo del tamaño de partícula como se puede observar en la Figura IV.28.

Medidas de magnetización

Las curvas M vs. H medidas a 5 K de todas las muestras presentan características de un material ferrimagnético, con irreversibilidad y elevados valores de magnetización. En la Tabla III.18 se observa un aumento de M_S con el tamaño de partícula de 2 a 6 nm y para tamaños superiores M_S permanece casi constante. Se ha calculado el espesor de la capa superficial no magnética^{8,9} según la ec. I.13 y se ha obtenido un valor de 2.5 Å. Además, todas las muestras presentan constantes de anisotropía muy similares (Tabla IV.5) y la evolución de H_K con el tamaño de partícula que se observa en la Tabla IV.5 refleja una tendencia decreciente con el aumento del tamaño

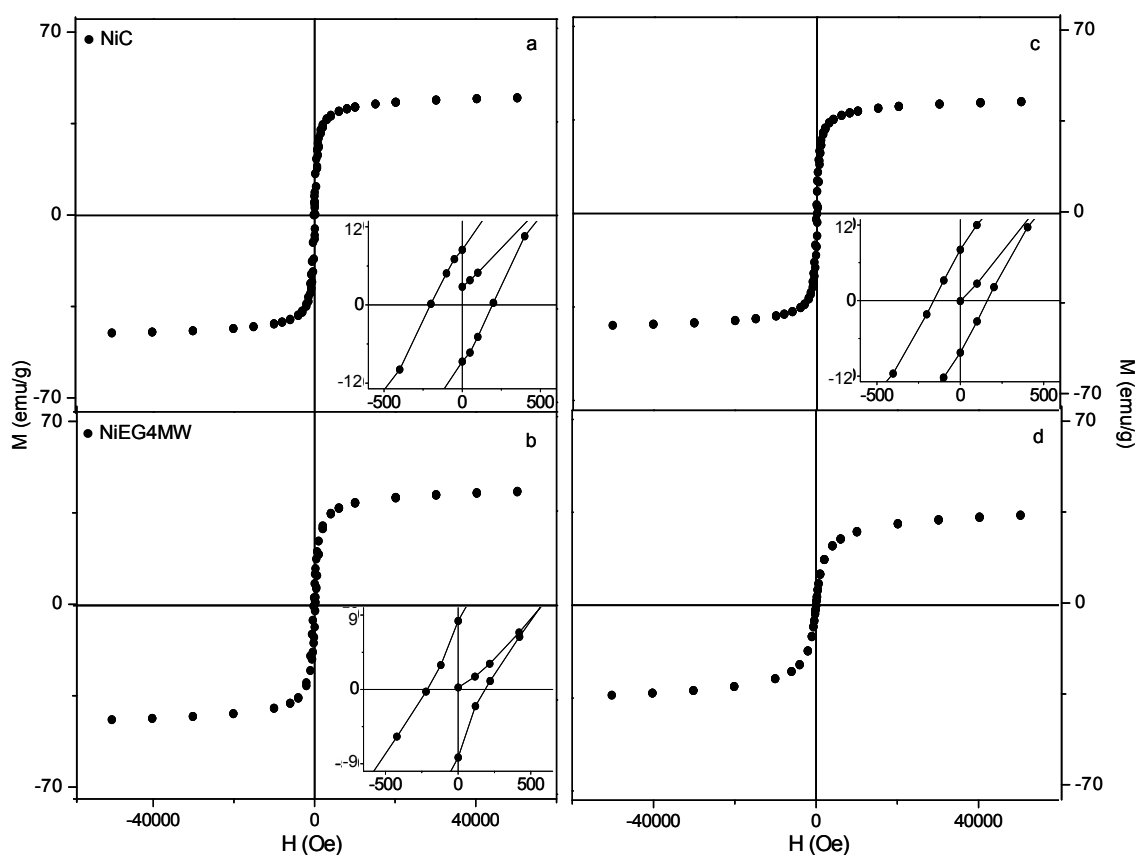


Figura IV.29 Curvas M vs. H medidas a 5 K (a-b) y a 250 K (c-d) correspondientes a la muestra obtenida por el método cerámico y a las obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas.

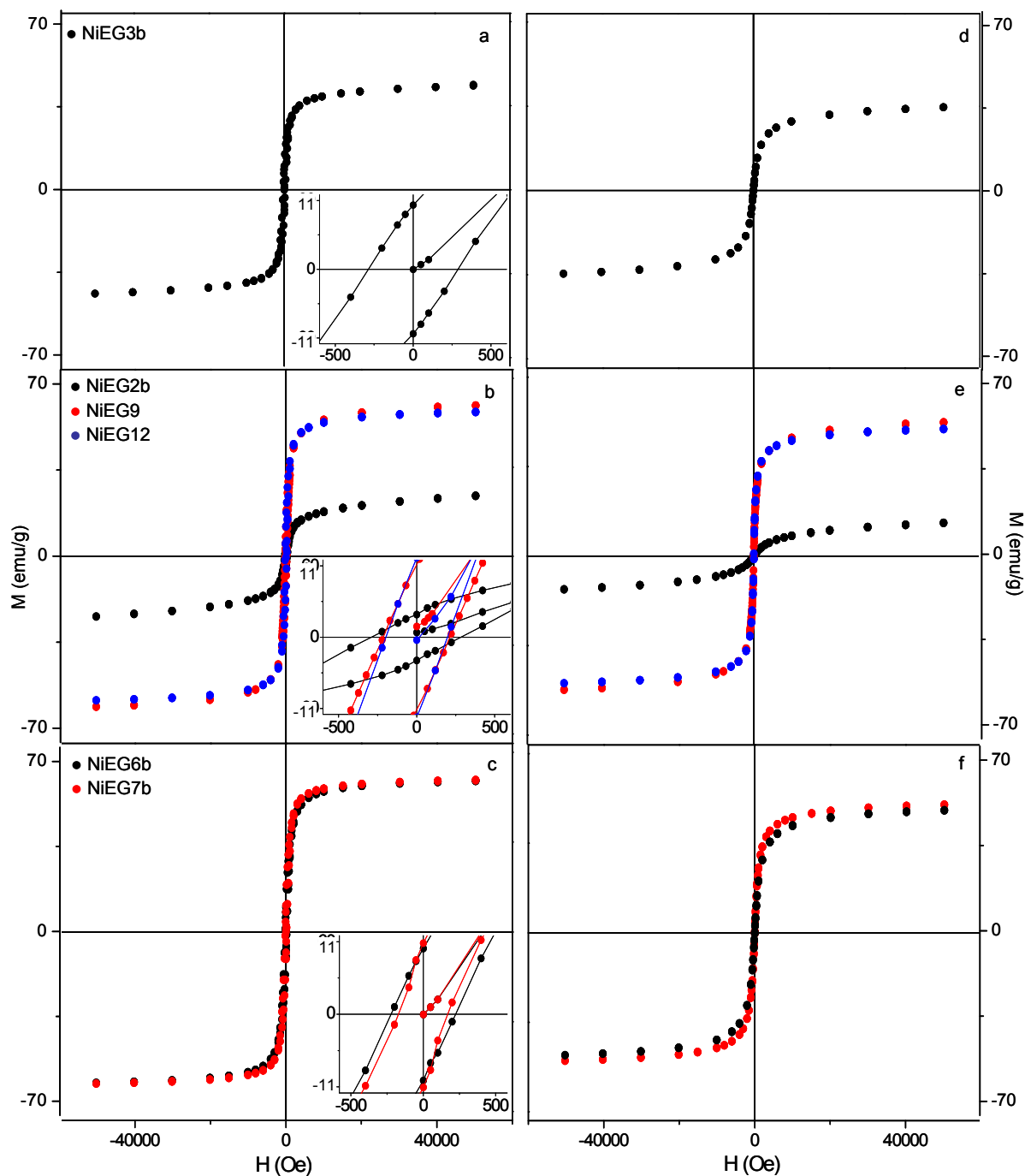


Figura IV.30 Curvas M vs. H medidas a 5 K (a-c) y a 250 K (d-f) correspondientes a las muestras obtenidas por el método solvotermal.

La muestra obtenida por el método cerámico presenta una curva M vs. H a 250 K (Figura IV.29c) similar a la que presenta a 5 K (Figura IV.29a) ya que a 250 K sigue teniendo

comportamiento ferrimagnético. Por otra parte, las curvas M vs. H medidas a 250 K correspondientes a las muestras con tamaño de partícula nanométrico (Figura IV.29d y IV.30(d-f)) ponen en evidencia un comportamiento superparamagnético ya que presentan elevados valores de magnetización, campos de saturación bajos (Tabla IV.5) y campo coercitivo nulo. Además, los valores de magnetización obtenidos a esa temperatura no son muy pequeños en comparación con los que presentan las curvas M vs. H medidas a 5 K, lo que indica que a 250 K las interacciones entre partículas siguen siendo importantes. Sin embargo, las curvas M vs H a esa temperatura, correspondiente a la muestra de menor tamaño de partícula NiEG2b (Figura IV.30b) se asemeja más a las características de un compuesto con comportamiento paramagnético ya que muestran bajos valores de magnetización y campos de saturación elevados (Tabla IV.5).

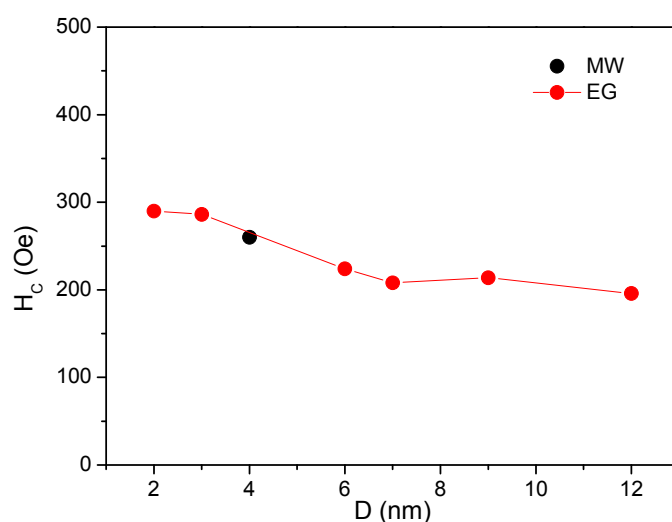


Figura IV.31 Dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula para las muestras obtenidas por el método solvotermal asistido por microondas (MW) y el método solvotermal (EG).

En la Figura IV.31 se observa que el campo coercitivo disminuye con el tamaño de partícula.

IV.3.2 Influencia del tamaño de partícula en los parámetros magnéticos

El aumento de la magnetización a la saturación al aumentar el tamaño de partículas de 2 a 6 nm (Tabla IV.4) se puede explicar teniendo en cuenta que la relación superficie/volumen disminuye al aumentar el tamaño y por tanto aumenta la proporción de portadores de momento acoplados. En cambio, para tamaños superiores a 6 nm, la superficie no debe jugar un papel tan importante y el valor de M_s observado es prácticamente constante.

Para las muestras NiC, NiEG7b y NiEG12 en las que se ha determinado el grado de inversión de 0.00, 0.16(2) y 0.16(4) respectivamente, teniendo en cuenta la disposición de las subredes magnéticas $(\vec{Fe}_{1-x}\vec{Ni}_x)(\vec{Ni}_{1-x}\vec{Fe}_x)\vec{Fe}_x]O_4$ se ha calculado el momento magnético y los valores encontrados están de acuerdo con los valores de M_s que se recogen en la Tabla IV.4 obtenidos a partir de las curvas M vs. H.

Por otra parte, como se puede observar en la Figura IV.28 el valor de μ_{SP} aumenta al aumentar el tamaño de partícula porque aumenta la proporción de portadores de momento acoplados, y además es el resultado del acoplamiento de los momentos de varias partículas. En este sentido, se ha estimado el valor del volumen efectivo a partir de los valores de T_B y K mediante la ec. I.8 para las muestras con tamaño de partícula nanométrico. En todos los casos el volumen obtenido es superior al estimado a partir de las imágenes TEM, lo que se puede interpretar como el resultado de interacciones entre partículas. Por otra parte, los valores de μ_{250} que se recogen en la Tabla IV.5 corresponden a un momento superparamagnético efectivo para todas las muestras excepto en el caso de la muestra NiEG2b que a esa temperatura ya presenta cierto comportamiento paramagnético. Los valores son menores a los de μ_{SP} (Tabla IV.4) porque el número de momentos acoplados de varias partículas es menor a 250 K debido a la acción de la energía térmica que tiende a deshacer las interacciones entre partículas. Como se vio en las muestras de $ZnFe_2O_4$ las interacciones dipolares entre partículas rebajan la anisotropía total del sistema como queda reflejado en los bajos valores de K (Tabla IV.4) para todas las muestras en comparación con la muestra obtenida por el método cerámico. El efecto de las interacciones queda reflejado también en los valores obtenidos de H_K (Tabla IV.4) que son muy pequeños en todos los casos aunque disminuye de forma significativa al aumentar el tamaño de partícula, sugiriendo que las interacciones dipolares son más favorables en las partículas de mayor tamaño. Esto estaría de acuerdo con lo observado en

las curvas de susceptibilidad magnética, en las que se produce un ensanchamiento del máximo más acusado en las muestras de mayor tamaño (ver por ejemplo Figura IV.26c). Los volúmenes efectivos calculados y los máximos anchos de las curvas de susceptibilidad magnética, indican la presencia de interacciones entre los momentos del bulk de distintas partículas que rebajan la anisotropía efectiva y por tanto los valores de H_C . Probablemente esta la razón por la que la variación del campo coercitivo con el tamaño de partícula a 5 K muestra valores de H_C muy similares para tamaños de partícula entre 6 y 12 nm. Estas interacciones parecen ser más importantes en las nanopartículas de $NiFe_2O_4$ que en las de $ZnFe_2O_4$ y $CoFe_2O_4$.

IV.4 Bibliografía

- [1] M.F. Hansen, S. Morup, *J. Magn. Magn. Mater.*, 203 (1999) 214.
- [2] L.M. Hastings, J. M., Corliss, *Phys. Rev.*, 102 (1956) 1460.
- [3] H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 (1999) 359.
- [4] V. Blanco-Gutierrez, F. Jimenez-Villacorta, P. Bonville, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 1627.
- [5] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H.K. Rasmussen, S. Morup, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 164714.
- [6] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 064422.
- [7] V. Blanco-Gutierrez, E. Urones-Garrote, M.J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6130.
- [8] N.S. Gajbhiye, *Phys. Stat. Sol.*, 2 (2002) 357.
- [9] S. Yan, J. Geng, C. Jianfeng, L. Yin, Y. Zhou, L. Liu, E. Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.*, 292 (2005) 304.
- [10] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, *Solid State Commun.*, 138 (2006) 416.
- [11] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann, *J. Alloys Compd.*, 339 (2002) 255.
- [12] E.E. Carpenter, J.W. Long, D.R. Rolison, M.S. Logan, K. Pettigrew, R. Stroud, L.T. Kuhn, B.R. Hansen, S. Morup, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 08N711.
- [13] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E.D. Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 2836.
- [14] R.K. Zheng, H. Gu, B. Xu, X.X. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18 (2006) 5905.
- [15] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9828.
- [16] A. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1222.
- [17] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, 74 (2005) 489.
- [18] A.T. Ngo, P. Bonville, M.P. Pileni, *Eur. Phys. J.*, 9 (1999) 583.
- [19] C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Bujan-Nuñez, J. Rivas, *J. Nanopart. Res.*, (2010) DOI: 10.1007/s11051-010-9920-7.
- [20] B.D. Cullity and C.D. Graham, "Introduction to magnetic materials," 2009, Wiley-IEEE.
- [21] W. Yue, S. Changhong, Y. Wei, *Rare Metals*, 29 (2010) 385.
- [22] C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, D.J. Djayaprawira, M. Takahashi, R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2862.
- [23] S.H. Masunaga, R.F. Jardim, P.F. Fichtner, J. Rivas, *Phys. Rev. B*, 80 (2009) 184428.
- [24] W.M. Saslow, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 676.

V. NANOPARTÍCULAS DE
 MFe_2O_4 (M^{2+} : Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})
INCORPORADAS A
DISTINTAS MATRICES

V.1 Nanopartículas embebidas en sílice amorfa

V.1.1 Nanocomposites $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

V.1.1.1 Caracterización estructural y microestructural

En la Figura V.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de los nanocomposites ZnM3, ZnM7, ZnM11 y ZnM20 obtenidos en las condiciones mostradas en la Tabla II.5. Los máximos de difracción pueden asignarse a la estructura espinela excepto el máximo en torno a $20^\circ 2\theta$ que corresponde a la sílice amorfa. Además, de ZnM3 a ZnM20 se observa un estrechamiento de los máximos de difracción de acuerdo con un aumento en el tamaño de las partículas de ferrita.

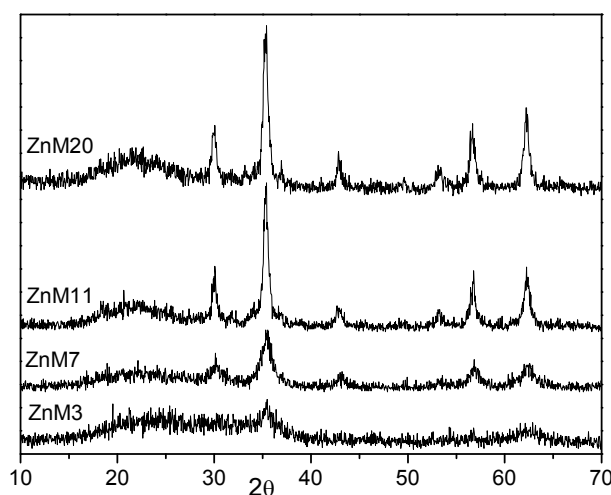


Figura V.1 Diagramas de difracción de rayos X de nanocomposites con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Las imágenes TEM de estos nanocomposites que se observan en la Figura V.2, muestran partículas de ferrita de tamaño bastante homogéneo y bien dispersas en la matriz. Las partículas, muestran una morfología poliédrica excepto en el caso de la muestra ZnM3 que debido a su reducido tamaño no se aprecia una forma definida. Se muestran además las distribuciones de tamaños partícula de las muestra ZnM3 y ZnM20. A partir de estas imágenes y midiendo del orden de 100 partículas se ha estimado el tamaño medio de partícula que queda reflejado en la nomenclatura de cada muestra.

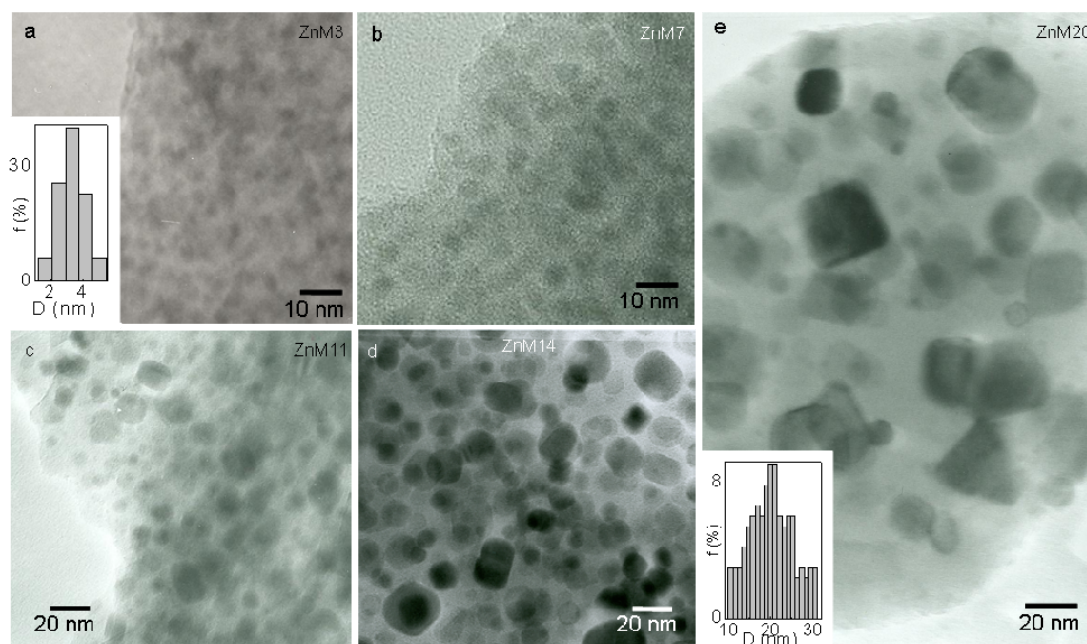


Figura V.2 Imágenes TEM de las muestras ZnM3 (a), ZnM7 (b), ZnM11 (c), ZnM14 (d) y ZnM20

V.1.1.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz

Las medidas magnéticas se analizaron teniendo en cuenta la relación en peso ferrita/sílice (30/70). En la Figura V.3 se muestra la susceptibilidad magnética de los procesos ZFC y FC de las partículas de ferrita con (a) y sin matriz de sílice (b).

Los valores de temperatura de bloqueo fueron estimados a partir del máximo de la curva ZFC y se recogen en la Tabla V.1. Al igual que en el caso de las nanopartículas sin matriz, las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC correspondientes a las partículas con matriz, presentan altos valores lo que sugiere que las partículas son superparamagnéticas por encima de la T_b .¹ Sin embargo, los valores de susceptibilidad son más pequeños que en el caso de las partículas sin matriz, probablemente debido a que tienen una mayor proporción de espines cantedos en la superficie. En este sentido, se ha calculado el espesor de la capa superficial no magnética² (ec. I.13) para partículas embebidas entre 3 y 7 nm y se ha encontrado un valor de 2.8 Å que es más del doble del valor calculado en el caso de partículas obtenidas por el método solvotermal (capítulo IV.1.1). Esta diferencia en susceptibilidad entre partículas de similar tamaño con y sin matriz disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula. Por otra parte, ambos

tipos de muestras, con y sin matriz, tienen valores de T_B muy similares lo que indica que la barrera de anisotropía a 500 Oe es muy similar para todas ellas.

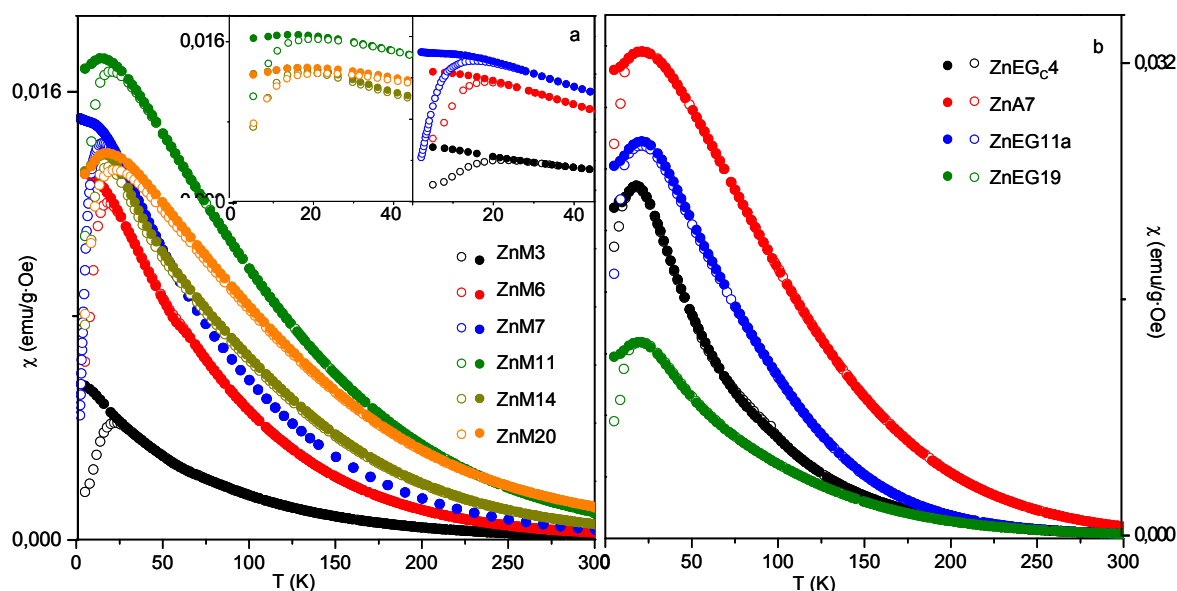


Figura V.3 Curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC de las nanopartículas de ferrita embebidas en una matriz de SiO_2 (a) y sin matriz (b).

Tabla V.1 Parámetros magnéticos de los nanocomposites con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Muestra	$T_{B,500}$ (K)	$H_{C,5}$ (Oe)	μ_{SP} (μ_B)	T_O (K)	M_S		K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
					(emu/g)	(μ_B)		
ZnM3	23	1300	$4.6 \cdot 10^2$	150	15.9	0.7	$2.3 \cdot 10^5$	5311
ZnM6	18	560	$8.0 \cdot 10^2$	150	26.6	1.2	$2.6 \cdot 10^5$	3608
ZnM7	16	260	$1.0 \cdot 10^3$	175	27.0	1.2	$2.3 \cdot 10^5$	3141
ZnM11	21	310	$2.5 \cdot 10^3$	175	25.5	1.1	$1.8 \cdot 10^5$	2601
ZnM14	19	345	$1.3 \cdot 10^3$	175	30.1	1.3	$2.8 \cdot 10^5$	3405
ZnM17	20	411	$2.3 \cdot 10^3$	150	23.7	1.1	$2.2 \cdot 10^5$	3370
ZnM20	21	311	$3.1 \cdot 10^3$	150	19.0	0.9	$1.5 \cdot 10^5$	2710

La temperatura de orden para cada muestra se ha estimado a partir de las gráficas $1/\chi$ vs. T que se muestran en la Figura V.4 y se recogen en la Tabla V.1. Como se puede

observar, las partículas de ferrita, embebidas en sílice y sin matriz, presentan una T_O similar. A partir de la pendiente de la gráfica $1/\chi$ vs. T en un tramo de temperatura T_B - T que muestra buen ajuste a la ley de Curie-Weiss, se ha calculado el valor de μ_{SP} de las partículas dispersas en la matriz de sílice (Tabla V.1).

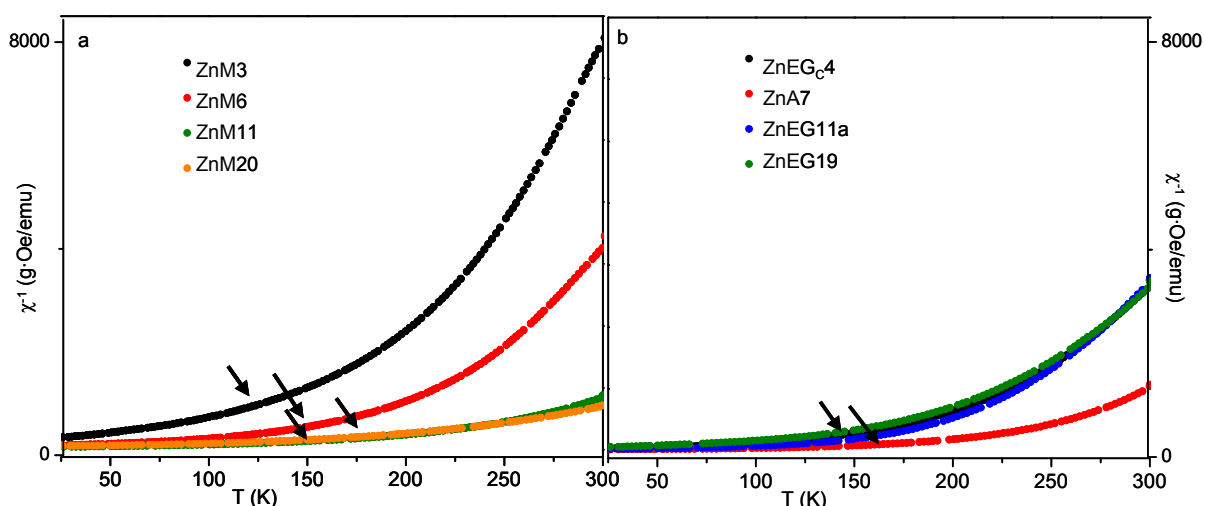


Figura V.4 Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura para partículas de ferrita embebidas en sílice amorfa (a) y sin matriz (b).

En general, los valores obtenidos de μ_{SP} son menores que en el caso de partículas sin matriz (Tabla IV.1), lo que puede relacionarse con una menor proporción de espines que contribuyen al momento total de la partícula. Esto puede deberse a una disminución de las interacciones entre partículas como consecuencia de la matriz y/o a la capa superficial de espines cantedos de mayor espesor en las nanopartículas embebidas.

Los ciclos de histéresis que se muestran en la Figura V.5 revelan importantes diferencias en el comportamiento magnético entre ambos tipos de muestra. Los datos experimentales se han ajustado a la ec. I.22. En la Tabla V.1 se recogen los valores de M_S y K obtenidos del ajuste junto con los de H_C y H_K .

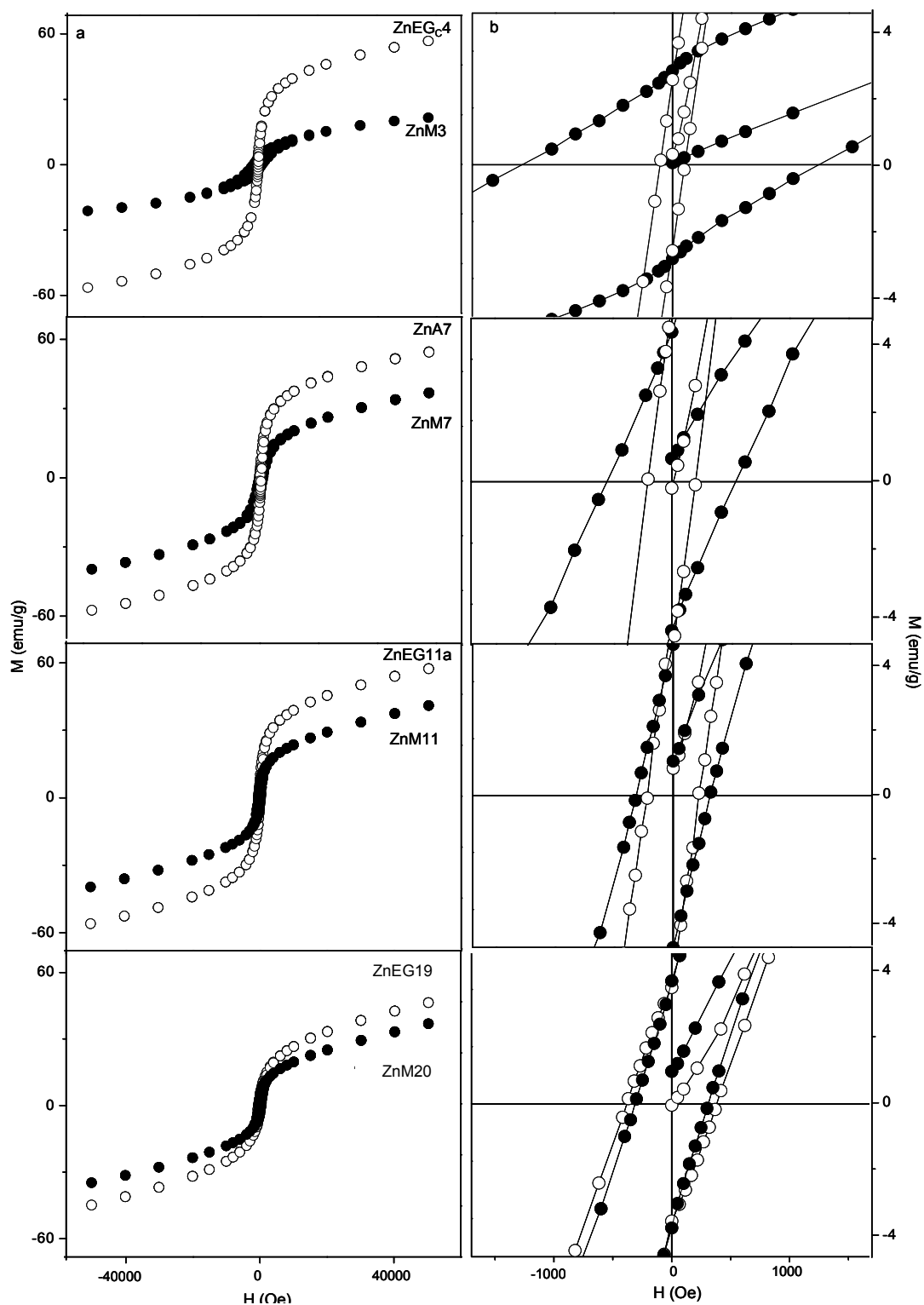


Figura V.5 Curvas M vs. H medidas a 5 K de partículas de ferrita con distinto tamaño, sin matriz (\circ) y embebidas en la matriz de sílice (\bullet) (a). En (b) se muestra un detalle ampliado de cada ciclo representado en (a).

Las curvas M vs. H (Figura V.5) muestran valores de magnetización inferiores en el caso de las partículas embebidas y además esta diferencia en magnetización entre las partículas con y sin matriz disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Las muestras de ferrita/sílice presentan para pequeños tamaños de partícula de ferrita altos valores de campo coercitivo (Tabla V.1). Como se observa en la Figura V.5b la muestra ZnM3 presenta un $H_C = 1300$ Oe mientras que las partículas de tamaño similar sin matriz (muestra ZnEG_C4) presentan a la misma temperatura un valor de H_C 10 veces menor (106 Oe). Esta diferencia puede atribuirse a distintos factores: i) diferente grado de interacción entre las partículas, ii) diferente grado de inversión, y iii) energía de anisotropía de superficie. i) La matriz minimiza la aglomeración entre partículas y las interacciones dipolo-dipolo que pueden disminuir el campo coercitivo. Sin embargo, un nanocomposite preparado con una relación en peso ferrita/sílice de 50/50 en el que las partículas de ferrita se encuentran aglomeradas, presentan también un alto valor de H_C (1200 Oe). En este sentido, para el caso de partículas de ferrita de Mn y ferrita de Co cubiertas con SiO_2 , se ha encontrado³ que el aumento en las distancias de interacción entre partículas causado por el incremento del espesor del recubrimiento de sílice, no es lo suficientemente grande como para modificar el valor de H_C con respecto a las partículas no recubiertas. (ii) Por otro lado, teniendo en cuenta que el grado de inversión puede ser afectado por el método de síntesis,⁴ las partículas no embebidas y embebidas pueden presentar diferentes valores de este parámetro. El análisis de los diagramas de difracción de rayos X puede ser útil para estimar de un modo cualitativo el grado de inversión a partir de la relación de intensidades de las reflexiones (220) y (400).⁵ El resultado para estas muestras preparadas por el método solvotermal y sol-gel indican relaciones muy similares por lo que se puede considerar que el grado de inversión no debe ser el causante de tal diferencia en H_C . (iii) Por último, la anisotropía de superficie debe ser superior en el caso de las nanopartículas embebidas bien por la interacción entre la capa superficial de espines cantedos de distintas partículas o por la tensión impuesta por la matriz rígida de sílice.⁶ Como han indicado otros autores, en el caso de pequeñas partículas de 2 a 4 nm, el campo coercitivo parece estar controlado por la energía de anisotropía superficial⁷ que justifica los altos valores de coercitividad en el caso de las partículas embebidas. En las partículas no embebidas, los valores de campo coercitivo a 2 K sugieren la presencia de interacciones entre las capas superficiales de distintas partículas menores de 4 nm (Figura IV.12, página 118). Sin embargo, a 5 K estas interacciones no se observan y además son menos

probables en el caso de las partículas embebidas en una matriz, por tanto, los altos valores de campo coercitivo más probablemente se deben al efecto de la matriz sobre la anisotropía superficial de las partículas. Este efecto es más importante al disminuir el tamaño de las partículas de ferrita debido al aumento de la relación superficie/volumen. La variación del efecto de la matriz con el tamaño de partícula se muestra en la Figura V.6 en la que se representan los valores de H_C para partículas de distinto tamaño con y sin matriz.

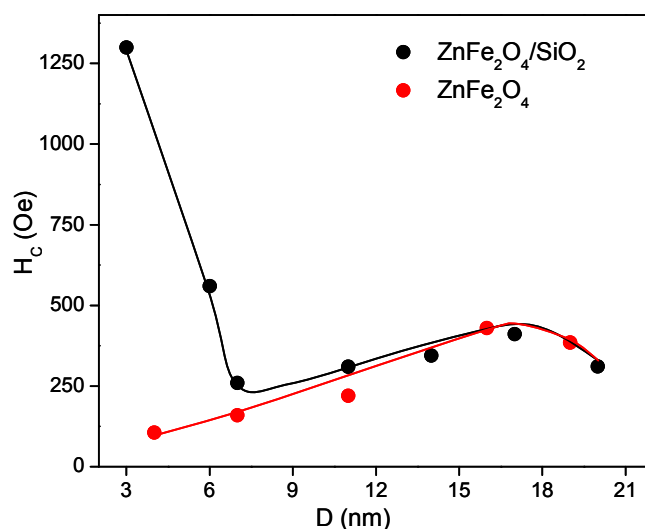


Figura V.6 Campo coercitivo frente a tamaño de partícula para partículas de ferrita embebidas en sílice amorfa y sin matriz.

Se observa que las partículas de pequeño tamaño embebidas son las que presentan los valores más elevados de campo coercitivo. Una vez que la curva correspondiente a las muestras $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ alcanza un mínimo, ambas curvas, las correspondientes a las partículas con y sin matriz, continúan creciendo hasta que a tamaños superiores a 12 nm, permanecen casi juntas, reflejando un comportamiento magnético similar para ese tamaño de partícula, es decir, el efecto de la matriz deja de ser importante. El máximo en torno a 17 nm, corresponde al tamaño crítico de partícula entre la zona mono-dominio y multi-dominio.

El efecto de la matriz queda reflejado en los valores de campo de la anisotropía que relaciona K y M_S . Así, aunque los valores de K obtenidos para las muestras de ferrita/sílice son similares a los de las partículas sin matriz, los valores de M_S son inferiores por lo que el campo de anisotropía (H_K) es mayor en las partículas embebidas (Tabla V.1) reflejando la dureza magnética consecuencia de la tensión impuesta por la

matriz. A medida que aumenta el tamaño de partícula, las partículas con y sin matriz presentan valores de M_s cada vez más próximos, por lo que los valores de H_K también lo son, revelando que el efecto de la matriz deja de ser importante.

En la susceptibilidad magnética también se observa el efecto de la matriz. Como la capa superficial de espines cantedos tiene mayor espesor en el caso de las partículas embebidas, la proporción de momentos acoplados es menor dando valores de magnetización y por tanto de susceptibilidad menores que en el caso de las partículas sin matriz.

Las curvas M vs. H a 250 K que se muestran en la Figura V.7 corresponden a muestras con y sin matriz para distintos tamaños de partícula.

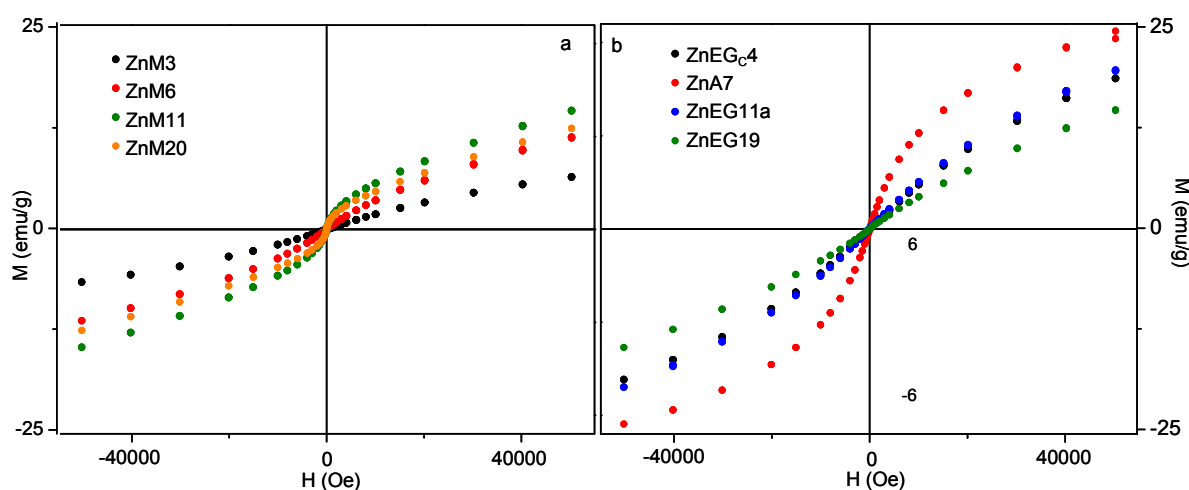


Figura V.7 Curvas M vs. H medidas a 250 K de partículas de ferrita embebidas en sílice amorfa (a), y sin matriz (b)

La ausencia de coercitividad indica que a esta temperatura la fluctuación de la magnetización no está impedida. Por otra parte, la forma de las curvas están de acuerdo con los valores de temperatura de orden recogidos en la Tabla V.1, de tal modo que cuanto menor es T_O , las curvas M vs. H a 250 K tienen una forma más próxima a la característica del comportamiento paramagnético. La muestra ZnM3 que es la que tiene una menor T_O presenta una curva M vs. H a 250 K con valores de magnetización más bajos y con valores de campo a la saturación más elevados que el resto de las muestras.

V.1.2 Nanocomposites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

V.1.2.1 Caracterización estructural y microestructural

En la Figura V.8 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con tamaño de partícula de ferrita entre 2 y 17 nm que fueron preparadas en las condiciones de síntesis recogidas en la Tabla II.5. Los máximos de difracción se pueden asignar a la fase espinela correspondiente a las partículas de ferrita excepto el máximo ancho en torno a $22^\circ 2\theta$ que corresponde a la sílice amorfa. Aunque el diagrama de difracción de la muestra CoM2 presenta máximos de difracción muy anchos, el resto de los diagramas muestran máximos definidos que se estrechan con el aumento del tamaño de partícula de ferrita.

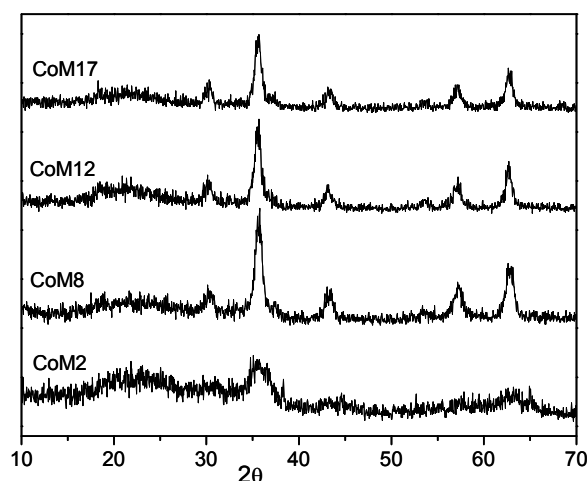


Figura V.8 Diagramas de difracción de rayos X de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Las imágenes TEM correspondientes a nanocomposites con distinto tamaño de partícula de ferrita se muestran en la Figura V.9 junto con las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a las muestras CoM2 y CoM17. Las muestras CoM2, CoM7a y CoM8 presentan un tamaño de partícula de ferrita más homogéneo que las muestras CoM12 y CoM17, y en el caso de las muestras CoM12 y CoM17 las partículas de ferrita presentan una forma poliédrica. En todas las muestras se observa una buena dispersión de las partículas en la matriz de sílice. A partir de estas imágenes y midiendo del orden de 100 partículas se ha estimado el tamaño medio de partícula que queda reflejado en la nomenclatura de cada muestra.

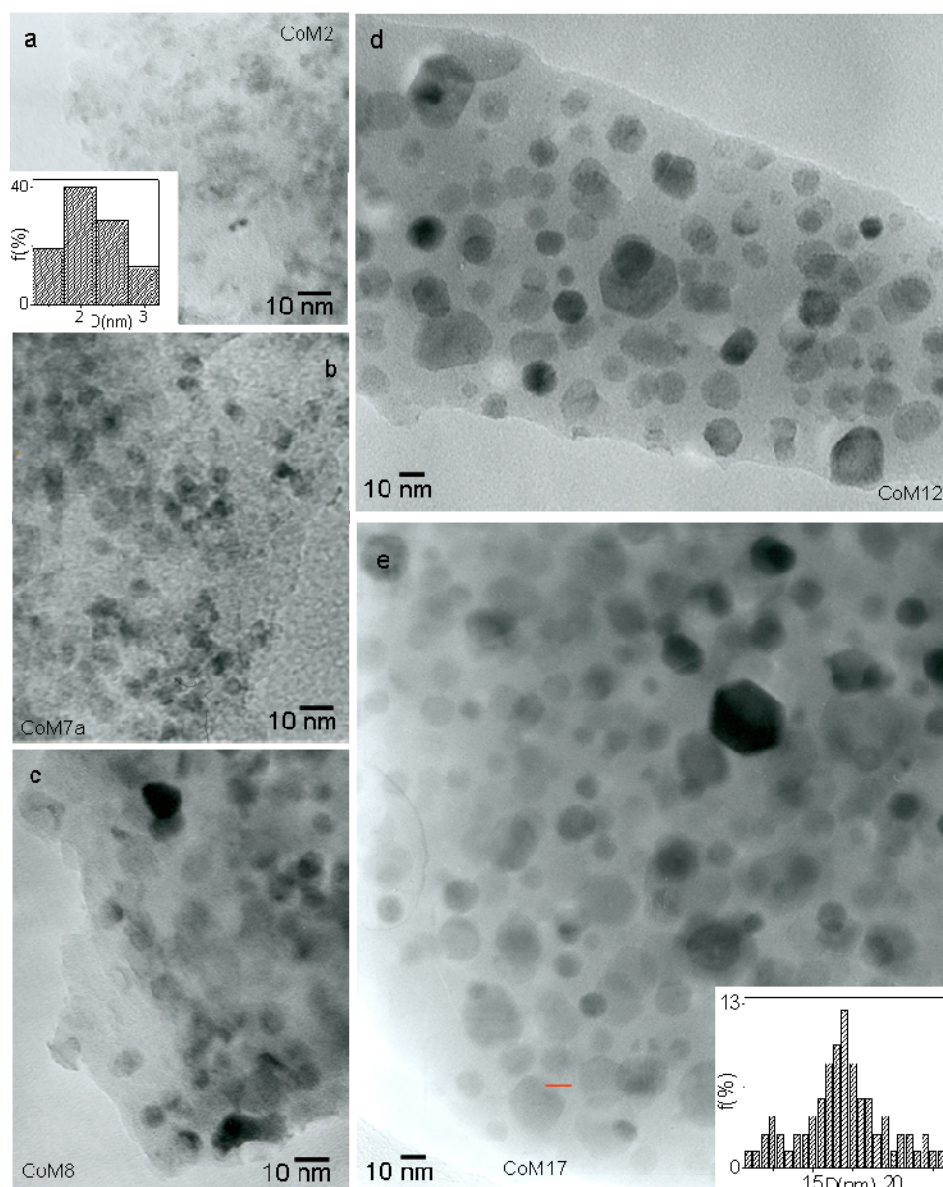


Figura V.9 Imágenes TEM de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

V.1.2.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz

Con objeto de estudiar la influencia de la matriz de sílice amorfa en las propiedades magnéticas de las partículas de ferrita embebidas, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética ZFC y FC a 500 Oe (Figura V.10a) y magnetización frente a

campo aplicado a 5 K (Figura V.11) y 250 K (Figura V.12). Los parámetros magnéticos fueron calculados teniendo en cuenta la relación en peso ferrita/sílice 30/70 (Tabla V.2). Los valores de magnetización a la saturación (Tabla IV.3 y V.2) y susceptibilidad (Figura V.10) correspondientes a las partículas embebidas y sin matriz son muy similares al contrario de lo que ocurre en el caso de las partículas de ZnFe_2O_4 . Estos resultados sugieren que la matriz no afecta de forma importante a la proporción de portadores de momento acoplados con respecto a las partículas sin matriz. En este sentido, el espesor de la capa superficial de espines cantedos² en partículas embebidas de 2 a 7 nm (ec. I.13) es de 3.2 Å próximo al obtenido en el caso de partículas sin matriz (2.8 Å). Por otra parte, los valores de temperatura de bloqueo son semejantes a los que presentan las partículas sin matriz.

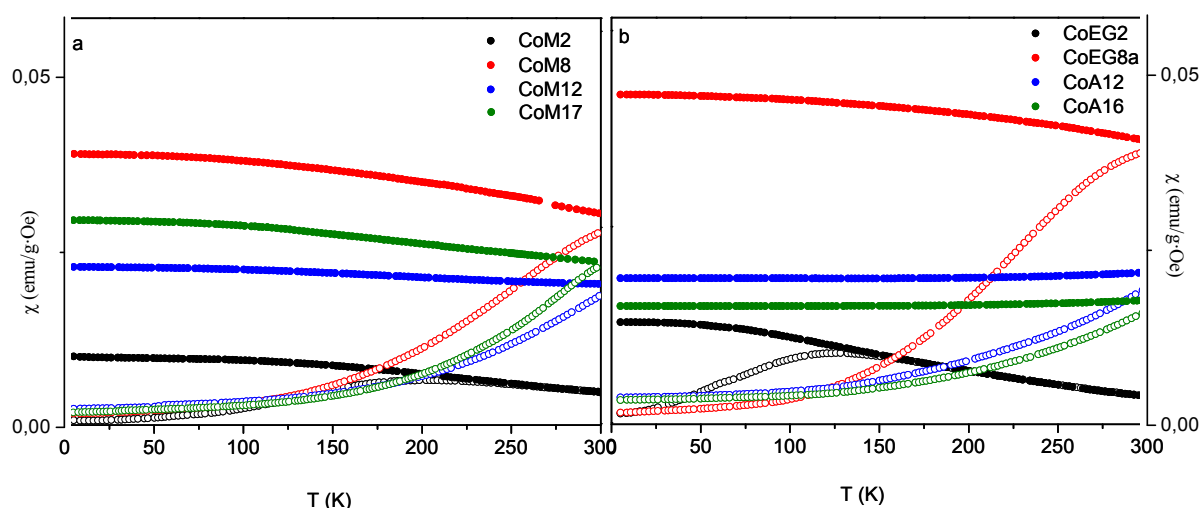


Figura V.10 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética correspondientes a las partículas de ferrita embebidas en matriz de sílice (a) y sin matriz (b).

A partir del ajuste de las curvas M vs. H a 5 K a la ec. I.22 se han obtenido los valores de los parámetros M_s , K y H_K que se recogen en la Tabla V.2 junto con los valores estimados de H_C .

La constante de anisotropía tiene un valor muy parecido para todas las muestras ($\sim 4.0 \cdot 10^5$ erg/cm³) excepto en el caso de la muestra CoM2. Además, estos valores son similares a los que presentan las partículas obtenidas por el método solvothermal empleando agua como disolvente (Tabla IV.3) probablemente porque tengan una morfología similar. Por

otra parte, el campo de la anisotropía H_K es decreciente al aumentar el tamaño de partícula y los valores son similares a los de las muestras preparadas sin matriz. Las curvas M vs. H a 5 K (Figura V.11), correspondientes a las partículas preparadas por el método solvotermal presentan valores de campo coercitivo más pequeños que los de las partículas embebidas en la matriz.

Tabla V.2 Parámetros magnéticos de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Muestra	$T_{B \cdot 500 \text{ Oe}}$ (K)	$H_{C \cdot 5K}$ (Oe)	M_S		K (erg/cm ³)	H_K (Oe)
			(emu/g)	μ_B		
CoM2	190	10530	36.0	1.5	$1.9 \cdot 10^5$	3784
CoM5	252	10790	44.5	1.9	$4.0 \cdot 10^5$	3397
CoM7a	265	11378	53.6	2.2	$4.5 \cdot 10^5$	3175
CoM7b	>300	13995	71.4	3.0	$4.3 \cdot 10^5$	2276
CoM8	>300	15100	69.3	2.9	$4.3 \cdot 10^5$	2347
CoM10	>300	15871	74.0	3.1	$3.8 \cdot 10^5$	1941
CoM13	>300	17019	77.8	3.3	$4.0 \cdot 10^5$	1942
CoM17	>300	14530	86.8	3.9	$4.0 \cdot 10^5$	1740

Las curvas M vs. H medidas a 250 K muestran un comportamiento superparamagnético tanto para las partículas embebidas en la matriz de sílice como las que no están en matriz, ya que muestran altos valores de magnetización, bajos campos a la saturación y campo coercitivo nulo.¹ Además, a esta temperatura, los valores de campo coercitivo son similares tanto para las partículas sin matriz como las embebidas en sílice amorfa para tamaños de partícula grandes.

En la Figura V.13 se ha representado la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula a 5 y 250 K para partículas preparadas por el método solvotermal y las obtenidas en la matriz de sílice.

Los valores del campo coercitivo son más altos en las partículas embebidas que en las que no tienen matriz excepto en el caso de partículas más pequeñas de 4 nm. Esto se puede entender teniendo en cuenta que en la matriz se minimiza la interacción dipolo-dipolo entre partículas que hace disminuir el campo coercitivo. En las partículas embebidas en la matriz, la evolución del campo coercitivo al aumentar el tamaño de partícula es

característica de las partículas que no interaccionan. Para tamaños de partícula pequeños, menores a 4 nm, la matriz impide la interacción entre la capa superficial de espines cantedos de distintas partículas, lo que hace aumentar el campo coercitivo en las partículas no embebidas, y sólo se observa el efecto de la matriz. Las curvas obtenidas a 250 K correspondientes a ambos tipos de muestra, presentan valores de campo coercitivo

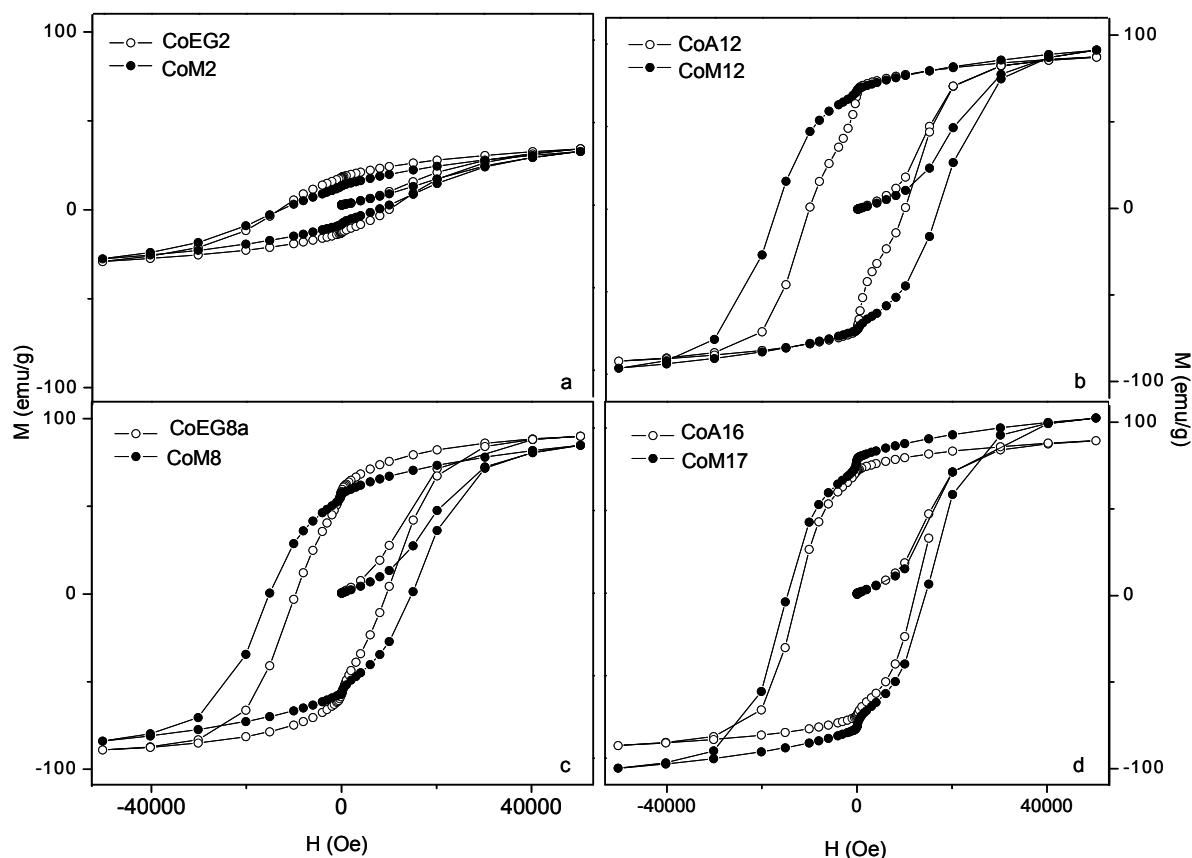


Figura V.11 Curvas M vs. H medidas a 5 K de partículas de ferrita de distinto tamaño sin matriz y embebidas en una matriz de sílice.

semejantes. A esta temperatura, la energía térmica debe ser suficiente como para que las interacciones entre partículas no sean importantes y además, el impedimento que ofrece la matriz al giro de la magnetización se compensa con la energía térmica.

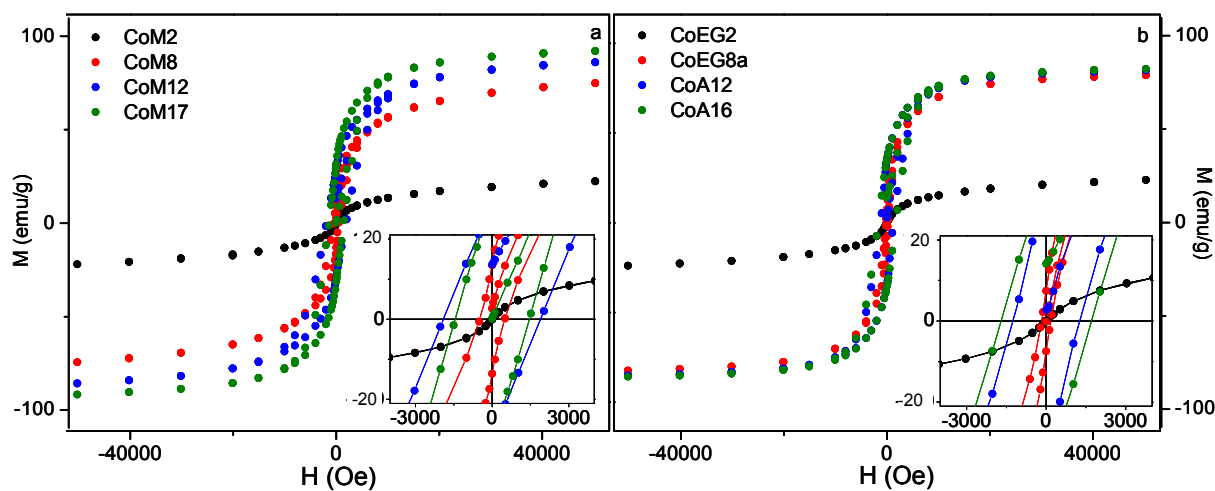


Figura V.12 Curvas M vs. H medidas a 250 K correspondientes a las muestras con matriz de sílice (a) y sin matriz de sílice.

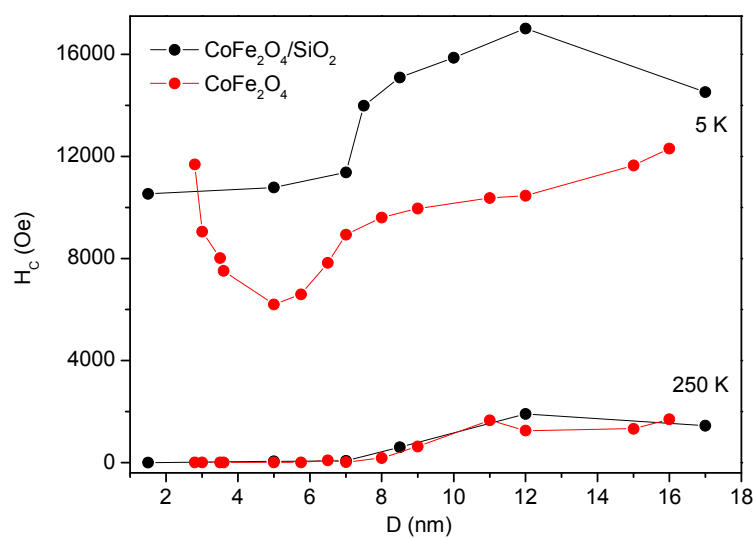


Figura V.13 Dependencia del campo coercitivo a 5 y 250 K de las partículas embebidas en sílice amorfa y sin matriz.

V.1.3 Nanocomposites $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

V.1.3.1 Caracterización estructural y microestructural

En la Figura V.14 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con un tamaño de partícula de ferrita entre 5 y 14 nm preparadas según las condiciones de síntesis recogidas en la Tabla II.5.

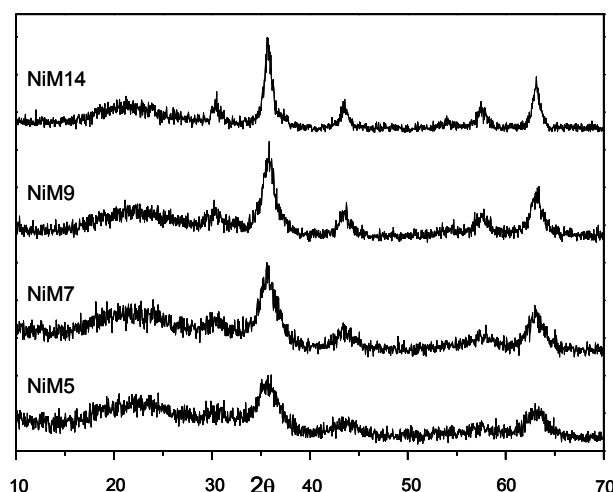


Figura V.14 Diagramas de difracción de rayos X de las muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Los máximos de difracción se pueden asignar a la fase espinela de la ferrita excepto el máximo ancho que aparece a $22^\circ 2\theta$ aproximadamente, que corresponde a la sílice amorfa. Se observan reflexiones más estrechas como consecuencia del aumento del tamaño de partícula de ferrita de la muestra NiM5 a NiM14.

Las imágenes TEM mostradas en la Figura V.15, indican que las partículas embebidas de menor tamaño tienen una morfología irregular. Además, al contrario que en el caso de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ en este caso, los nanocomposites con mayor tamaño de partícula de ferrita también presentan tamaños bastante homogéneos. Como en el caso de la ferrita de Zn y la ferrita de Co, se ha obtenido una buena dispersión de las partículas en el interior de la matriz de sílice (Figura V.15). A partir de las distribuciones de tamaños de partícula (en la Figura V.15 a y e se muestran las correspondientes a NiM5 y NiM14 respectivamente) obtenidas midiendo un número aproximado de 100 partículas, se ha estimado el tamaño medio que queda reflejado en la nomenclatura de cada muestra.

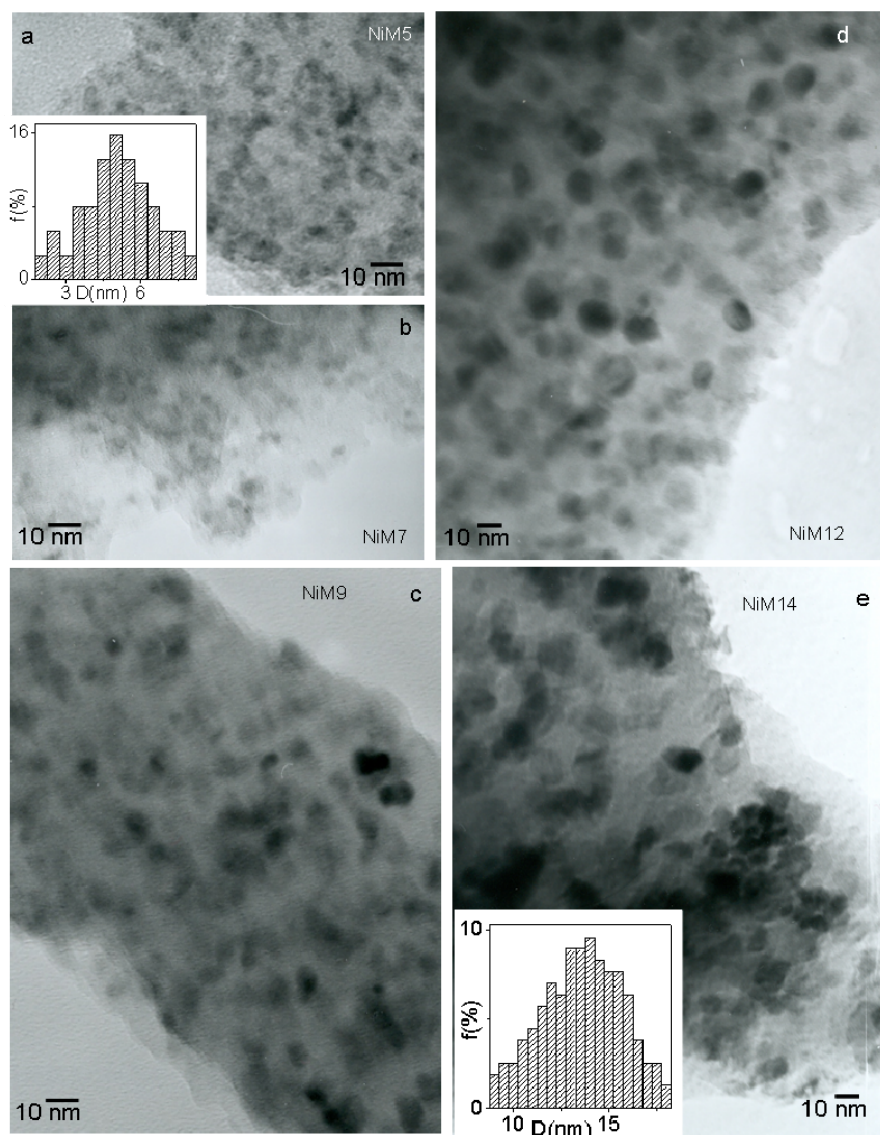


Figura V.15 Imágenes TEM de las muestras de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

V.1.3.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética (Figura V.16) y de magnetización frente a campo aplicado a 5 K (Figura V.17) y 250 K (Figura V.19) en muestras con distinto tamaño de partícula de ferrita. Los parámetros magnéticos fueron obtenidos teniendo en cuenta la relación en peso ferrita/sílice 30/70.

En la Figura V.16 se pueden comparar las curvas de susceptibilidad magnética correspondientes a partículas de NiFe_2O_4 de tamaño similar, embebidas en sílice amorfa (Figura V.16a) y sin matriz (Figura V.16b). La temperatura de bloqueo se estimó a partir del máximo de la curva ZFC y los valores correspondientes a las partículas embebidas en la matriz de sílice, se recogen en la Tabla V.3. De la inversa de la susceptibilidad se calculó el μ_{SP} (ec. I.19) en un rango $T_{\text{B}} - T$ para el que se obtiene un menor cambio de pendiente.

Tabla V.3 Parámetros magnéticos de las muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ con distinto tamaño de partícula de ferrita.

Muestra	$T_{\text{B}, 500 \text{ Oe}}$ (K)	$H_{\text{C}, 5\text{K}}$ (Oe)	μ_{SP} (μ_{B})	M_{S}		K (erg/cm ³)	H_{K} (Oe)
				(emu/g)	μ_{B}		
NiM5	63	1396	$2.2 \cdot 10^3$	20.9	0.9	$2.3 \cdot 10^5$	3912
NiM7	78	1070	$3.9 \cdot 10^3$	26.2	1.1	$2.4 \cdot 10^5$	3359
NiM9	83	560	$8.4 \cdot 10^3$	39.0	1.6	$2.7 \cdot 10^5$	2561
NiM12	126	382	$1.3 \cdot 10^4$	43.2	1.8	$2.7 \cdot 10^5$	2292
NiM14	130	413	$1.1 \cdot 10^4$	42.9	1.8	$2.7 \cdot 10^5$	2280

Por otra parte, las curvas M vs. H medidas a 5 K (Figura V.17) correspondientes a partículas de ferrita con matriz fueron ajustadas a la ec. I.22 para obtener los valores de M_{S} y K (Tabla V.3). Además, se calculó el valor de H_{K} para cada muestra y se estimó el H_{C} a partir de las curvas (Tabla V.3).

Las curvas de susceptibilidad que se pueden observar en la Figura V.16, muestran máximos de susceptibilidad ZFC ligeramente más estrechos en el caso de las partículas obtenidas embebidas, probablemente debido a que la matriz minimiza ligeramente las interacciones entre partículas. Tanto en las muestras preparadas por el método solvotermal como las obtenidas en la matriz de sílice, la temperatura de bloqueo se desplaza a valores más altos con el aumento del tamaño de acuerdo con la ec. I.8. Por otra parte, las partículas de ferrita obtenidas en el interior de la matriz de sílice, presentan valores de magnetización a la saturación (Tabla V.3) y susceptibilidad (Figura V.16).

Esto indica que al igual que ocurría en el caso de las partículas de $ZnFe_2O_4$, en las partículas embebidas de $NiFe_2O_4$ hay una proporción menor de portadores de momento

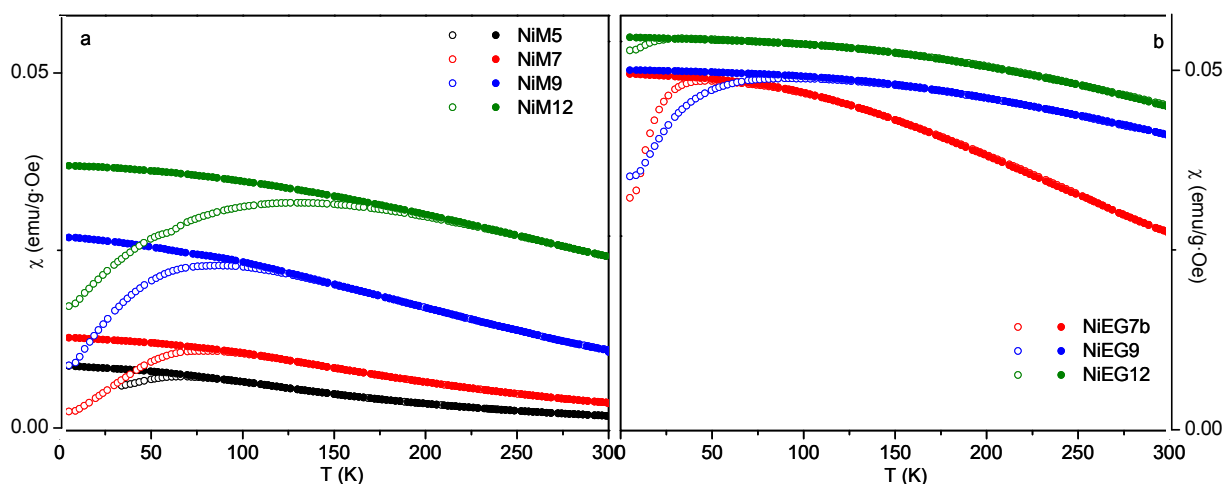


Figura V.16 Curvas ZFC y FC de susceptibilidad magnética de las muestras $NiFe_2O_4/SiO_2$ (a) y $NiFe_2O_4$ con distinto tamaño de partícula.

acoplados probablemente debido a un efecto de la matriz en la superficie de las partículas. Esta diferencia en magnetización entre partículas embebidas y sin matriz, tiende a disminuir a medida que aumenta el tamaño de partícula ya que la relación superficie/volumen se hace más pequeña y el efecto de la matriz en la superficie deja de ser importante. Los valores obtenidos de μ_{SP} (Tabla V.3) son inferiores a los que muestran las partículas sin matriz debido principalmente a dos motivos, la menor proporción de portadores de momento acoplados y una ligera disminución en las interacciones entre partículas debido a la presencia de la matriz, que hace que el momento efectivo sea menor.

Las curvas M vs. H medidas a 5 K (Figura V.17) muestran diferente coercitividad entre las partículas preparadas por el método solvotermal y las que están embebidas en sílice, aunque esta diferencia tiende a disminuir con el aumento del tamaño de partícula como ocurre con el momento a la saturación. En la Figura V.18 se muestra la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de partícula a 5 K. En todo el rango de tamaño de partícula estudiado, se obtienen valores de campo coercitivo más altos para las partículas embebidas y para partículas con un tamaño inferior a 8 nm, la diferencia del campo coercitivo entre las partículas con y sin matriz aumenta al disminuir el tamaño de

partícula. Para partículas con tamaños superiores a 8 nm la forma de las curvas sugiere que la diferencia del campo coercitivo se debe probablemente a la eliminación de las

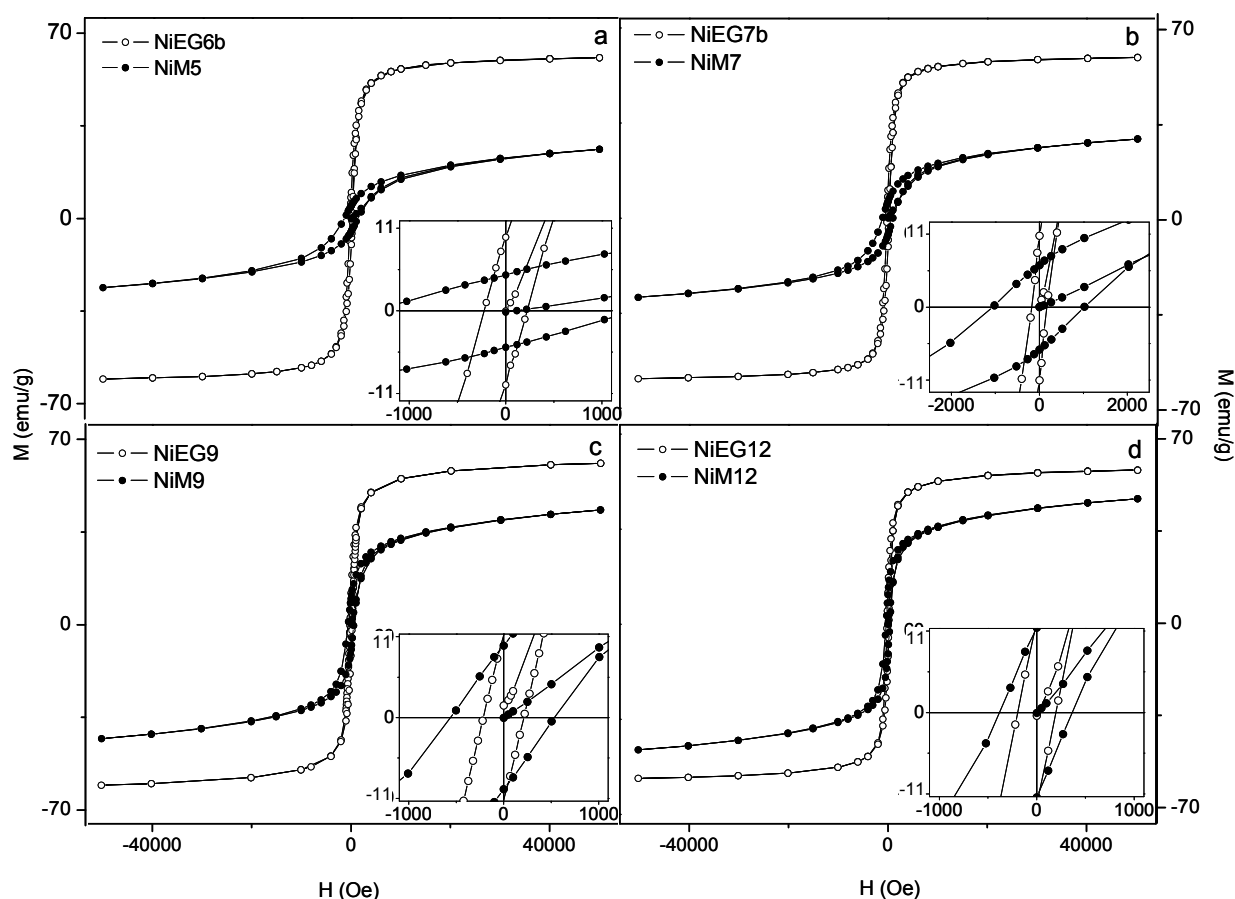


Figura V.17 Ciclos de histéresis medidos a 5 K correspondientes a las partículas NiFe_2O_4 de distinto tamaño, con y sin matriz.

interacciones dipolares por efecto de la matriz. En las partículas de menor tamaño embebidas, los altos valores de campo coercitivo se pueden justificar como en el caso de las nanopartículas de ZnFe_2O_4 por el efecto que la matriz ejerce en la anisotropía superficial de las partículas que endurece el material siendo este efecto más importante a medida que disminuye el tamaño de las partículas como ocurre en el caso de las partículas de ZnFe_2O_4 .

Por otra parte, los valores de magnetización que muestran las curvas M vs. H medidas a 250 K (Figura V.19) están en acuerdo con lo observado en las correspondientes medidas de susceptibilidad magnética a esa temperatura. Al igual que en el caso de las muestras

preparadas por el método solvotermal, las curvas M vs. H medidas a 250 K de estas muestras presentan características propias de un comportamiento superparamagnético mostrando altos valores de magnetización, campo coercitivo nulo y bajos valores de saturación.

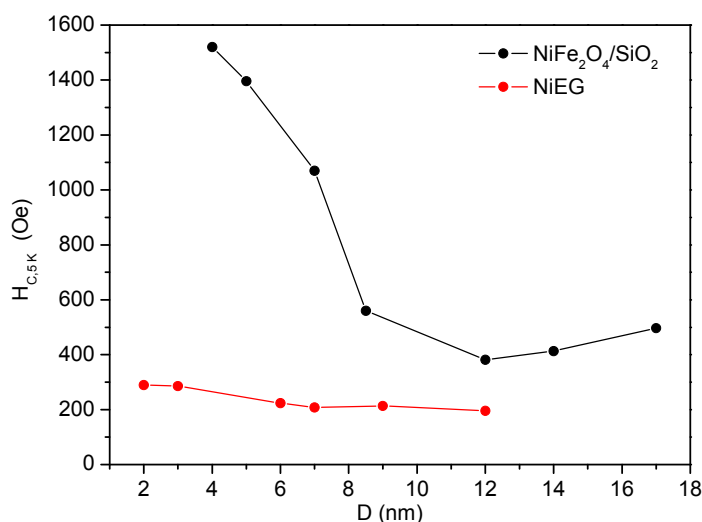


Figura V.18 Dependencia del campo coercitivo a 5 K frente al tamaño de partícula, de muestras con matriz de sílice y sin matriz obtenidas por el método solvotermal (NiEG).

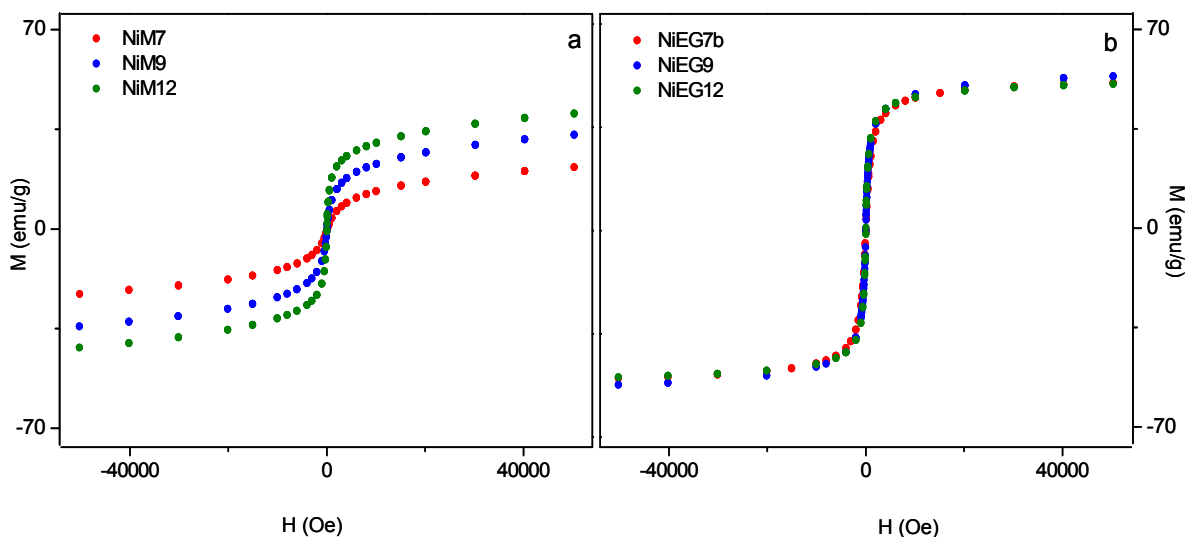


Figura V.19 Curvas M vs. H medidas a 250 K de las muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (a) y NiFe_2O_4 con distinto tamaño de partícula.

V.2 Nanopartículas de ZnFe_2O_4 encapsuladas en sepiolita y faujasita

V.2.1 Caracterización estructural, microestructural y textural

La presencia de una matriz rígida de sílice amorfa provoca un endurecimiento magnético en nanopartículas de ZnFe_2O_4 de 3 a 11 nm aproximadamente (ver capítulo V.1.1). En este capítulo se presenta el estudio del comportamiento magnético de nanopartículas de ZnFe_2O_4 cuando se encuentran encapsuladas en dos tipos de materiales con porosidad cristalina: sepiolita natural y faujasita sintética y su comportamiento se compara con el que presenta una muestra de ZnFe_2O_4 con un tamaño de partícula similar al de las partículas encapsuladas en las dos matrices.

Debido al reducido tamaño de las partículas encapsuladas, las intensidades de sus máximos de difracción de rayos X son débiles comparadas con las de los máximos que corresponden a las matrices (Figura V.20) y por tanto, tal y como han observado otros autores en diversos casos,^{8,9} en los diagramas de difracción sólo se observan los máximos correspondientes a la sepiolita (Figura V.20a) y faujasita (Figura V.20b) respectivamente.

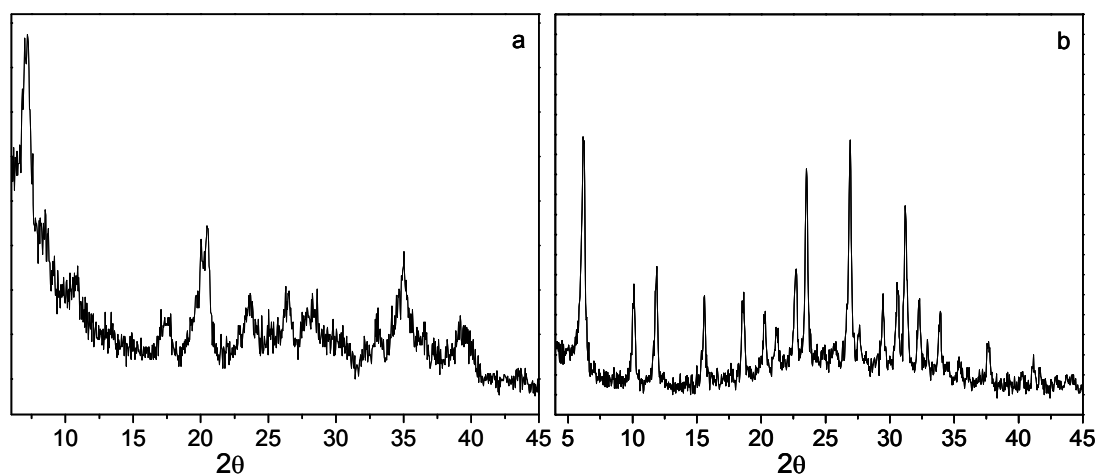


Figura V.20 Diagramas de difracción de rayos X de las muestras SZn (a) y FZn (b).

En la Figura V.21a y Figura V.22a, se muestran las imágenes TEM correspondientes a la sepiolita natural y a la faujasita sintética respectivamente. Los puntos más oscuros que se observan en las imágenes de las muestras SZn y FZn (Figuras V.21c y Figura V.22(c,d) respectivamente) probablemente corresponden a las nanopartículas encapsuladas aunque se pueden deber también a defectos estructurales originados durante el tratamiento solvotermal como indican las imágenes TEM de las muestras S350s y Fs (Figura V.21b y

Figura V.22b, respectivamente) correspondiente a sepiolita y faujasita tratadas en condiciones solvotermales.

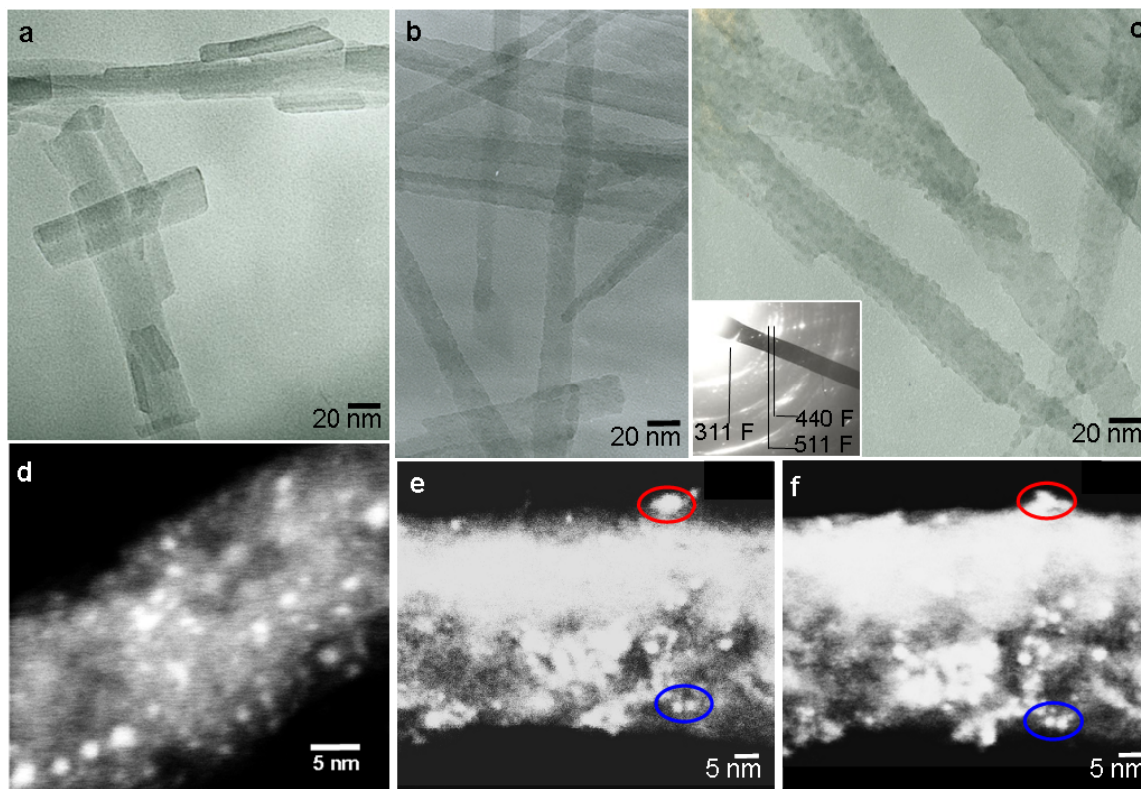


Figura V.21 Imágenes TEM de las muestras S (a), S350s (b) y SZn (c) e imágenes STEM de la muestra SZn (d-f). En el inset de (c) se muestra un diagrama de difracción de electrones de la muestra SZn.

Por otra parte, los análisis realizados mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS) de las muestras SZn y FZn indican en los dos casos una relación molar Zn/Fe en acuerdo con la estequiometría 1:2 correspondiente al compuesto $ZnFe_2O_4$ (Figura V.22h para la muestra FZn). Los resultados del análisis de plasma (ICP) de la muestra FZn indican también una relación molar Zn/Fe de 1:2 y un porcentaje en peso de ferrita del 8%.

En los diagramas de difracción de electrones de las muestras SZn (Figura V.21c) y FZn, es difícil identificar las intensidades correspondientes a la fase espinela de las nanopartículas de ferrita ya que sus intensidades son débiles y difusas y los máximos están muy próximos a los de las matrices de sepiolita y faujasita. En el diagrama de difracción de electrones de la muestra SZn (Figura V.21c) algunos máximos de difracción

podrían identificarse con las reflexiones 311, 440 y 511 de la fase espinela (marcados con una F).

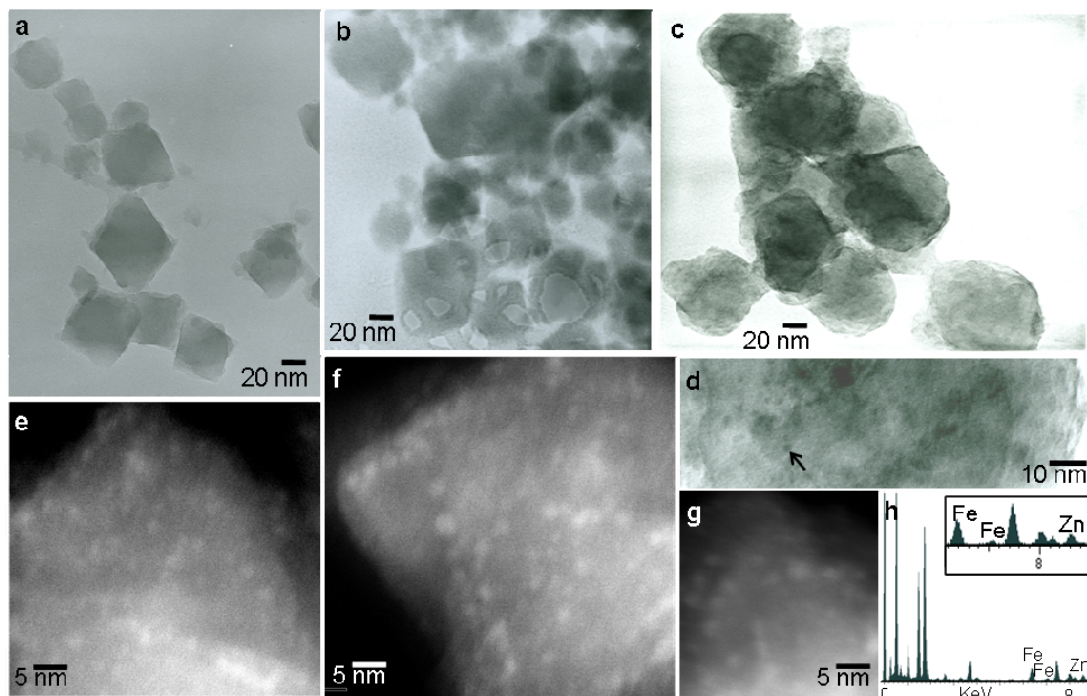


Figura V.22 Imágenes TEM de las muestras F (a), Fs (b) y FZn (c, d) e imágenes STEM de la muestra FZn (e-g). También se muestran los análisis XEDS (h).

En las imágenes STEM que se muestran en las Figuras V.21(d-f) y Figura V.22(e-g) los puntos más brillantes corresponden a las nanopartículas encapsuladas en ambas matrices. Las micrografías de las Figuras V.21d y V.22e,f muestran una dispersión homogénea de las partículas en el interior de las matrices y en algunos casos, alineaciones de nanopartículas de ferrita. El tamaño medio de las partículas de ferrita, es de 1-3 nm para ambas muestras. Por otra parte, las imágenes STEM tomadas antes y después de la rotación de una de las fibras de la muestra SZn (Figura V.21e,f) indican que la mayoría de las partículas de ferrita están en el interior de la fibra y no en la superficie de la misma ya que siempre permanecen en el interior de la proyección de la fibra para cualquier ángulo de rotación.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de sepiolita y faujasita están representadas en las Figura V.23 y Figura V.24, respectivamente.

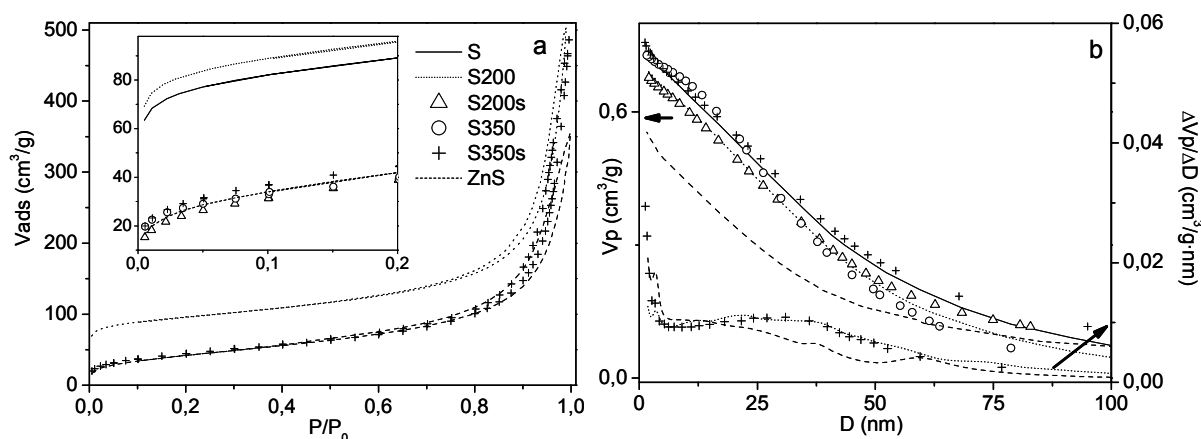


Figura V.23 Isothermas (a), volumen acumulado de mesoporos y distribución de tamaño de poro (b) para las muestras de sepiolita.

En la zona de bajas presiones, las isothermas de las muestras S y S200 muestran carácter tipo I debido al diámetro de los canales de la sepiolita en el rango de los microporos. Los valores más altos de volumen adsorbido de la muestra S200 respecto a la muestra S que se ha desgasificado a temperatura ambiente, se deba a la eliminación del agua adsorbida en los canales con la desgasificación a 200 °C. Los ciclos de histéresis que aparecen en la zona de altas presiones indican condensación capilar en mesoporos correspondientes probablemente a huecos interparticulares y defectos estructurales. Los parámetros texturales calculados a partir de las isothermas se recogen en la Tabla V.4.

Tabla V.4 Parámetros texturales de las muestras de sepiolita y faujasita.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_t (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_m (cm ³ /g)
S	299	155	0.75	0.070
S200	330	151	0.69	0.083
S200s	145	133	0.65	0.003
S350	141	126	0.7	0.007
S350s	162	149	0.72	0.003
SZn	156	145	0.52	0.004
F	516	78	0.50	0.177
FS	350	87	0.38	0.136
FZn	258	22	0.45	0.070

S_t y V_m corresponden a la superficie externa y al volumen de microporos, respectivamente, que se han obtenido a partir de las curvas-t. Estos valores de V_m están en acuerdo con el volumen de microporo acumulado calculado para cada muestra utilizando la ecuación de Horvath-Kawazoe. V_p es el volumen de mesoporo acumulado obtenido por el método BJH. También se recogen en la Tabla V.4 los parámetros texturales correspondientes a la sepiolita tratada a 350 °C y bajo tratamiento solvotermal (muestras S350, S200s y S350s). Estas tres muestras presentan valores similares de S_{BET} que además son también similares a las superficies externas y son la mitad de la S_{BET} para el caso de la muestra S200. Estos resultados están de acuerdo con trabajos previos y reflejan el doblamiento estructural de la sepiolita.¹⁰ Es sabido que la eliminación de las moléculas de agua enlazadas a los iones Mg^{2+} en la estructura de la sepiolita a temperaturas superiores a 350 °C causa el doblamiento de la estructura y por lo tanto los canales son inaccesibles a las moléculas de N_2 . Por este motivo, la muestra S350 presenta un volumen de microporos muy bajo (Tabla V.4). La isoterma de la muestra S200s (Figura V.23) y el valor del volumen de microporos indican que el doblamiento de la estructura también ocurre durante el tratamiento solvotermal incluso a 200 °C. En la preparación de la muestra SZn la sepiolita fue desgasificada a 350 °C antes de la infiltración de los nitratos precursores y a esta temperatura tiene lugar la deshidroxilación de los canales causando el doblamiento de la estructura. Sin embargo, el doblamiento es reversible cuando la temperatura de tratamiento es menor a 400 °C¹¹ de tal modo que cuando la sepiolita se añade a la solución de los nitratos metálicos, se rehidrata y recupera su morfología inicial siendo ahora los canales accesibles para los precursores de la ferrita. En el posterior tratamiento solvotermal, la estructura se dobla otra vez y consecuentemente las nanopartículas permanecen atrapadas en las cavidades. Además de estas partículas encerradas en los microporos que deben ser menores de 1 nm, en la muestra SZn también hay partículas de ferrita de 1 – 3 nm que son las que se observan mediante microscopía electrónica (Figura V.21) y que deben estar localizadas en poros de mayor tamaño. En la Figura V.23b está representado el volumen de mesoporos acumulado en función del diámetro de poro para distintas muestras de sepiolita junto con las distribuciones de tamaño de las muestras S200, S350s y SZn. Estas distribuciones son muy anchas probablemente porque los mesoporos corresponden a huecos interparticulares y defectos estructurales. En la gráfica V_p vs D (Figura V.23b), se puede observar que todas las muestras presentan valores de V_p similares excepto la muestra SZn que presenta

valores inferiores para mesoporos con diámetro menor de 50 nm (ver también Tabla V.4).

Este hecho sugiere que las nanopartículas están alojadas en defectos estructurales.

Las isothermas de las muestras FZn y Fs, se pueden ver en la Figura V.24a, siendo Fs la muestra de faujasita sin los precursores de la ferrita y tratada en condiciones similares a las empleadas en la preparación de la muestra FZn.

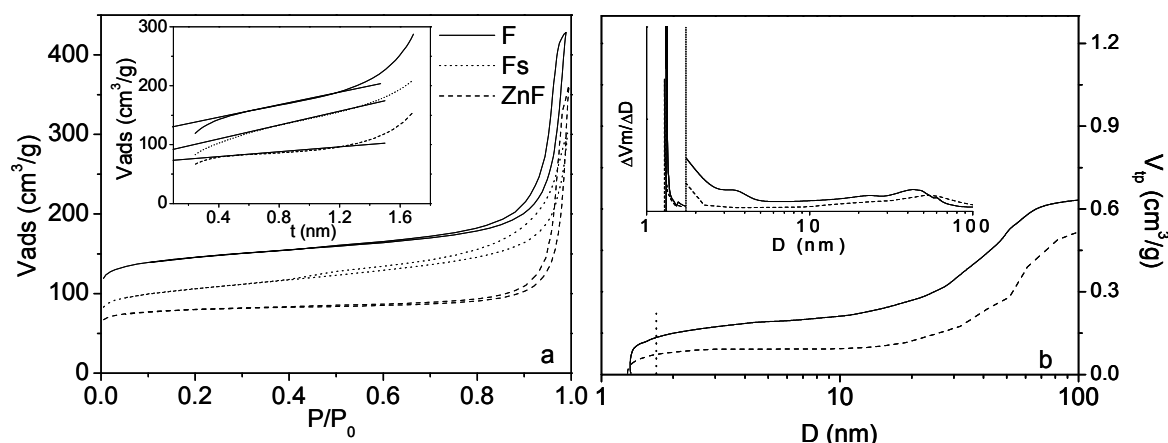


Figura V.24 Isothermas (a) y curvas- t (inset) de las muestras de faujasita. Volumen de poro acumulado (b) y distribuciones de tamaño de poro (inset) correspondientes a diámetros en el rango de microporos y mesoporos. Ambas zonas están separadas por una línea de puntos.

En comparación con las muestras F y Fs, la muestra FZn presenta un menor valor de área superficial debido en parte al menor volumen de microporo como indica la curva- t (inset Figura V.24a) y los valores de V_m recogidos en la Tabla V.4. Para la faujasita sintetizada (muestra F) y la faujasita con nanopartículas encapsuladas (muestra FZn), el volumen de poro acumulado total (V_p) que incluye el volumen de microporo calculado usando el método de Horvath-Kawazoe y el volumen de mesoporos calculado mediante el método BJH, está recogido en la Figura V.24b. En el inset se puede observar la distribución de tamaños de poro en ambas regiones, microporos y mesoporos. La frontera entre ambas zonas está indicada con una línea vertical de puntos. En la zona de microporos se puede observar para ambas muestras un aumento rápido del volumen acumulado para un diámetro de poro de 1.3 nm que corresponde al diámetro de la supercaja (inset de la Figura V.24b). Estos resultados sugieren que los microporos estructurales de la faujasita están parcialmente ocupados por nanopartículas de ferrita. Como en el caso de la muestra SZn, las partículas con un tamaño entre 1 y 3 nm que pueden ser observadas en las

micrografías (Figuras V.22) deben estar localizadas en los poros más grandes que probablemente corresponden a defectos estructurales. De acuerdo con esto, el volumen de mesoporos es menor para la muestra FZn (Tabla V.4).

V.2.2 Comportamiento magnético. Efecto de la matriz

En la Figura V.25 se pueden observar las curvas de susceptibilidad magnética ZFC y FC medidas a 500 Oe para la muestra ZnEG_4 . La magnetización frente a la temperatura también se ha medido en las muestras SZn y FZn a 500 Oe (Figura V.25a,c).

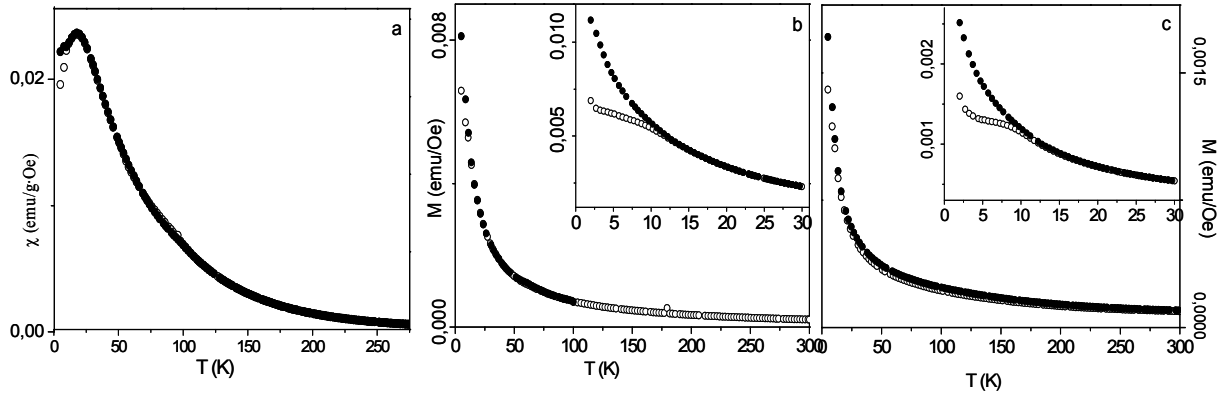


Figura V.25 Curvas de susceptibilidad ZFC y FC de la muestra ZnEG_4 (a) y magnetización frente a temperatura para las muestras SZn (b) y FZn (c) medidas con un campo aplicado de 500 Oe.

Mientras que las nanopartículas no encapsuladas (muestra ZnEG_4) presentan una $T_B = 18$ K, las partículas encapsuladas en sepiolita y faujasita (muestras SZn y FZn respectivamente), parecen mostrar una T_B inferior a 5 K ya que el máximo de la curva ZFC no aparece en el rango de temperatura estudiado aunque en ambos casos se observa

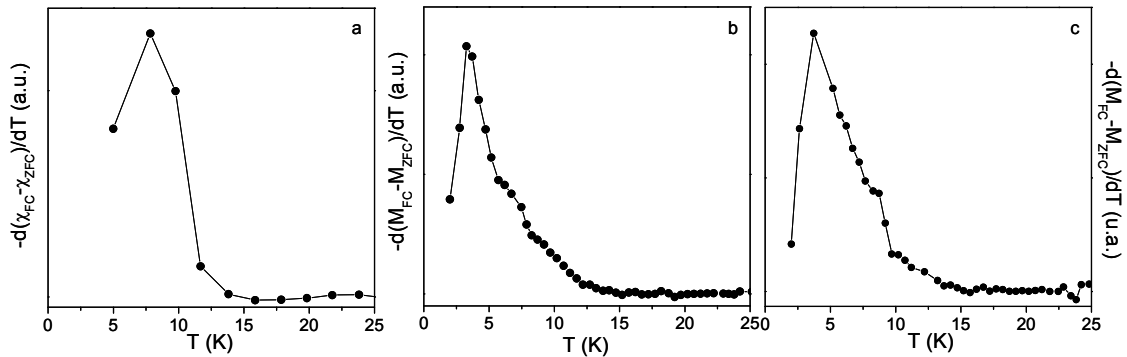


Figura V.26 Curva $-d(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/dT$ de la muestra ZnEG_4 (a) y curvas $-d(M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}})/dT$ de las muestras SZn (b) y FZn (c) que reflejan la distribución de tamaños de partícula.

una meseta (insets de la Figura V.25b y Figura V.25c). Por otra parte, a partir de la curva $-\text{d}(\chi_{\text{FC}}-\chi_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ en el caso de la muestra ZnEG_4 y de las curvas $-\text{d}(\text{M}_{\text{FC}}-\text{M}_{\text{ZFC}})/\text{dT}$ en el caso de las muestras SZn y FZn (Figura V.26) se puede analizar la distribución de tamaño de partícula para cada muestra. En la muestra ZnEG_4 el máximo es ligeramente más ancho y aparece a 8 K aproximadamente (Figura V.26a) mientras que en el caso de las curvas de las muestras SZn y FZn , aunque el máximo es agudo, se observa un ensanchamiento al aumentar la temperatura por encima de los 5 K aproximadamente. Esto puede indicar la presencia de dos tamaños de partícula siendo la mayoría de las partículas las que tienen un tamaño del orden del diámetro de los microporos de las matrices. Las nanopartículas en menor proporción deben ser de mayor tamaño y presumiblemente se alojan en los defectos estructurales de las matrices. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos de los análisis de las medidas de adsorción. De la curva ZFC de las muestras SZn y FZn (Figura V.26a y Figura V.26b, respectivamente) se puede entender por tanto, que las partículas de mayor tamaño presentan un T_B próxima a 8 K mientras que las más pequeñas presumiblemente alojadas en los poros microestructurales no han alcanzado todavía su T_B al disminuir la temperatura hasta los 2 K, como se puede deducir de la forma ascendente de la curva ZFC. Por otra parte, a diferencia de las nanopartículas encapsuladas tanto en sepiolita como en faujasita, las que no se encuentran alojadas en una matriz, presentan interacciones entre ellas como indica la forma decreciente de la curva FC al disminuir la temperatura a partir de la T_B (Figura V.25a). Esto indica la eficacia del empleo de este tipo de estructuras como matrices para dispersar nanopartículas en ellas con el fin de evitar que interaccionen. Por otra parte, se puede observar la diferente forma que adoptan las curvas ZFC y FC en el rango de temperatura de 5-300 K dependiendo de si las nanopartículas están encapsuladas o no. Mientras que las partículas sin matriz (Figura V.26a) presentan un descenso suave de la susceptibilidad con la temperatura desde la T_B hasta 150 K, lo que implica una respuesta magnética más alta, cuando están encapsuladas (Figura V.26b y Figura V.26c) estas curvas muestran un descenso rápido de la magnetización con el aumento de la temperatura. La muestra ZnEG_4 muestra un comportamiento superparamagnético por encima de la T_B hasta aproximadamente 150 K, temperatura a partir de la cual comienza a aparecer el comportamiento paramagnético como se discutirá más adelante. En la región superparamagnética, la energía térmica es mayor que la barrera de anisotropía y por tanto, gradualmente empieza a vencer el orden impuesto por el campo aplicado. Sin embargo,

en el caso de las nanopartículas encapsuladas (muestras SZn y FZn) la energía térmica parece ser más efectiva como indica el descenso pronunciado de la magnetización con el aumento de la temperatura por encima de la T_B . Esto puede justificarse bajo la consideración de que las nanopartículas encapsuladas pueden rotar libremente acompañando el giro de su momento magnético inducido por la energía térmica.⁶ Esta rotación libre se consigue gracias a la buena dispersión de las partículas en las cavidades de las matrices y a la ausencia de cualquier impedimento mecánico local impuesto por la estructura anfitrión.

La inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura para el caso de la muestra ZnEG_4 se muestra en la Figura V.27a y en la Figura V.27b y Figura V.27c se puede observar la inversa de la magnetización frente a la temperatura correspondiente a las muestras SZn y FZn respectivamente.

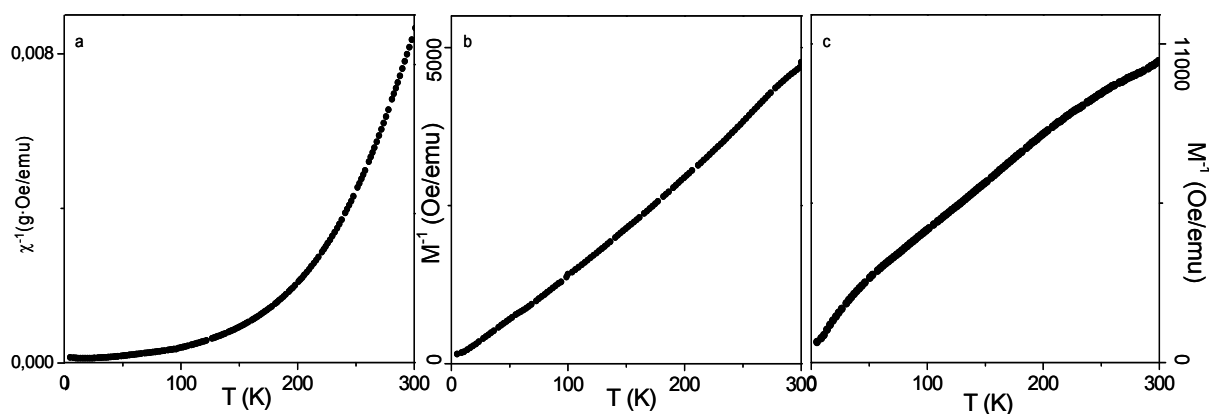


Figura V.27 Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura correspondiente a la muestra ZnEG_4 (a) e inversa de la magnetización de las muestras SZn (b) y FZn (c).

Mientras que en la muestra ZnEG_4 la transición del régimen superparamagnético al paramagnético se produce de una forma gradual (Figura V.27a), en el caso de las partículas encapsuladas (muestras SZn y FZn, Figura V.27(b,c) respectivamente), los datos M^{-1} vs. T se pueden ajustar a dos rectas con pendiente muy similar. La temperatura a la que las nanopartículas comienzan a comportarse como paramagnéticas parece estar entorno a 150 K como indica el final del comportamiento Curie-Weiss correspondiente al régimen superparamagnético en el caso de la muestra ZnEG_4 . Esta temperatura de transición de un régimen a otro no puede verse tan claramente en las gráficas de M^{-1} vs T en el caso de las muestras SZn y FZn porque ambos comportamientos presentan

pendientes muy similares. Esto se puede justificar teniendo en cuenta la importancia que adquiere la superficie cuando el tamaño de partícula es muy pequeño. Considerando que la mayoría de las partículas en los nanocomposites están confinadas en los microporos, la elevada proporción de espines canteados en la superficie de estas nanopartículas de tan reducido tamaño, podrían hacer casi inapreciable el momento correspondiente al interior de la partícula.

Los ciclos de histéresis a 5 K correspondiente a partículas no encapsuladas (muestra ZnEG_4) y encapsuladas (muestras SZn y FZn) se muestran en la Figura V.28.

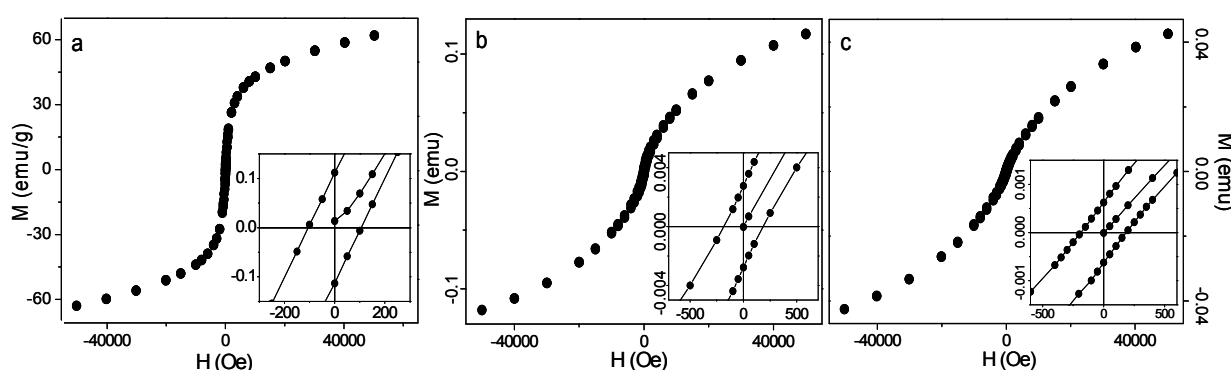


Figura V.28 Ciclos de histéresis medidos a 5 K de las muestras ZnEG_4 (a), SZn (b) y FZn (c).

Los insets muestran un aumento de los ciclos.

Las partículas sin matriz presentan un ciclo característico del comportamiento ferrimagnético con un campo coercitivo $H_C = 106$ Oe. Sin embargo, cuando las nanopartículas se encuentran encapsuladas en matrices de sepiolita o faujasita, presentan un H_C de 180 y 185 Oe respectivamente. Estos valores de H_C presumiblemente corresponden a las partículas de mayor tamaño alojadas en los defectos estructurales ya que presentan una $T_B \approx 8$ K. Esta diferencia en coercitividad entre ambos tipos de muestra, puede atribuirse a dos factores principalmente: (i) diferente grado de inversión en las partículas de ferrita y (ii) diferente anisotropía superficial que parece controlar el valor de H_C .⁷ Sin embargo, teniendo en cuenta que el método solvothermal fue empleado en ambos tipos de muestra (con y sin matriz, ZnEG_4 , SZn y FZn), probablemente las partículas no encapsuladas y encapsuladas tengan un grado de inversión muy similar. La diferencia en coercitividad se podría deber a una anisotropía superficial diferente entre las partículas encapsuladas y no encapsuladas. Los resultados obtenidos para las

nanopartículas embebidas en la matriz de sílice han mostrado como la tensión impuesta por una matriz rígida provoca un aumento de coercitividad de hasta un orden de magnitud en partículas de ZnFe_2O_4 de 3 nm. En el caso de las muestras SZn y FZn las matrices no parecen imponer ningún tipo de tensión ya que las partículas alojadas en ellas rotan libremente. Los valores de H_C ligeramente superiores pueden atribuirse entonces a la ausencia de interacciones entre partículas como consecuencia de una buena dispersión de las mismas en las estructuras anfitrión. A diferencia de las nanopartículas encapsuladas, en la muestra ZnEG_4 , las interacciones entre partículas hacen disminuir la anisotropía superficial causando un menor valor de campo coercitivo.

V.3 Bibliografía

- [1] A. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1222.
- [2] C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Bujan-Nuñez, J. Rivas, *J. Nanopart. Res.*, (2010) DOI: 10.1007/s11051-010-9920-7.
- [3] C. Vestal, Z.J. Zhang, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1739.
- [4] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, *Solid State Comm.*, 138 (2006) 416.
- [5] A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Masson et. Cie, 1966.
- [6] E. Del Barco, J. Asenjo, X.X. Zhang, R. Pieczynski, A. Julia, J. Tejada, R.F. Ziolo, D. Fiorani, A.M. Testa, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1487.
- [7] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 9828.
- [8] F. Iacomi, *Surf. Sci.*, 532-535 (2003) 816.
- [9] J. Chen, Z. Feng, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12669.
- [10] Y. Grillet, J.M. Cases, M. Francois, J. Rouquerol, J.E. Poirier, *Clays and Clay Minerals*, 36 (1988) 233.
- [11] R. Ruiz, J.C. Del Moral, C. Pesquera, I. Benito, F. Gonzalez, *Thermochim. Acta*, 279 (1996) 103.

VI. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Spinel ferrite compounds (S. G. $Fd\bar{3}m$) have drawn a great deal of attention for decades due to their applications as magnetic recorder devices, but nowadays they present potential applications in other technological fields such as, ferrofluids, electrooptic materials, catalysts or for biomedicine.

It is well known that nanomaterials present different properties than their bulk counterparts. In this sense, it has been observed that ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 prepared in the nanometric range, present mixed spinel structure: $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Fe}_1\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{O}_4$, and $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_1\text{Fe}_x]\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+}) (where () means tetrahedral sites and [] octahedral sites) and x is the so-called inversion degree parameter ($0 < x < 1$) that generally seems to depend on the particle size and synthesis conditions. Hence, the magnetic behavior of ferrite particles is dependent on the inversion degree parameter that takes a value of $x = 0$ in the case of bulk materials and $0 < x < 1$ in the case of nanoparticles with a variation of the magnitude of the magnetic sublattices for each x value. Thus, while bulk ZnFe_2O_4 behaves as antiferromagnetic with a Néel temperature $T_N = 10.5$ K, when it is prepared as nanosized, it presents superparamagnetic behavior and below the blocking temperature, T_B , behaves as a ferrimagnet due to the decompensation of the magnetic Fe^{3+} sublattices as a consequence of the partially inverse spinel structure. CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 samples present ferrimagnetic behavior when they are prepared as micro-particles but under nanoparticle sizes they present superparamagnetism above T_B . Below T_B a ferrimagnetic behavior has been observed but their magnetic parameters take different values comparing with their bulk counterparts as they may present a non-zero x value in the case of this nanometric scale. In order to understand the magnetic behavior of the ferrite compounds, it is necessary to get information about the degree of inversion of the spinel structure. Several techniques can be employed for such purpose. For instance, the ratio between the intensities of (220) and (400) X-ray diffraction maxima gives qualitative information about this parameter, but there are other techniques that offer more accurate information such as EELS, nuclear magnetic resonance, neutron diffraction, X-ray absorption spectroscopy or Mössbauer spectroscopy.

Magnetic nanoparticles exhibit one of the most studied finite size effects, the superparamagnetism that occurs in the T_B - T_O (T_O , order temperature) range and is characterized by high values of magnetization, absence of coercivity and low saturation fields. This behavior has a characteristic effective magnetic moment μ_{SP} that is calculated

from the slope of the inverse of the susceptibility versus the temperature ($1/\chi$ vs. T) graph and depends on the amount of coupled moment carriers that increases with the inversion degree and particle size. In addition, it seems to be influenced by the applied magnetic field, temperature and intensity of the particle interactions. Thus, while the applied magnetic field and particle interactions favor the effective magnetic moment, the thermal energy tends to diminish it.

There are several synthesis methods to obtain nanosized particles such as, coprecipitation, microemulsion technique, milling, or thermal decomposition of organic compounds. All efforts are focused in developing effective methods for synthesizing nanoparticles with controlled size and shape in order to tailor their magnetic properties. On the other hand, a remarkable fact is the trend of small particles to form aggregates in order to reduce the energy associated with their high surface area. This makes difficult their employment as good materials, so for many applications it is thus crucial to develop experimental strategies to avoid the particle agglomeration. These strategies comprise coating with organic or inorganic species or dispersing or embedding the nanoparticles into a matrix. But it has been observed that besides a prevention of nanoparticles agglomeration, the matrix affects the magnetic behavior of the hosted nanoparticles. Thus, while magnetic nanoparticles firmly embedded are prevented from any local movement when a magnetic field is applied, while those hosted in a structurally weak environment, are free to rotate and align with the applied magnetic field.

In this work, ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 nanoparticles have been synthesized by means of the solvothermal method which is characterized by the use of mild conditions and allows modifying the experimental parameters (solvent, precipitant agent concentration, ferrite precursors concentration, and reaction temperature and time) in order to optimize the preparation of particles with different size and morphology. In this sense the treatment temperature used ranges from 160 to 200 °C and the reaction time from 2 to 650 h and different solvents such as water, glycerol, ethylene glycol or ethanol were used in the experimental process. It was used KOH as precipitant agent and its concentration was varied from 0.2 to 6.0 M, and the ferrite precursors concentration used was 10^{-4} or 10^{-5} mol/mL. In the case of ZnFe_2O_4 samples the obtained particle size ranges from 2 to 19 nm, for CoFe_2O_4 nanoparticles it was obtained a particle size from 2 to 16 nm and in the case of NiFe_2O_4 particles, from 2 to 12 nm. In order to investigate the influence of the matrix in the magnetic properties of the hosted ferrite nanoparticles, they

have been obtained embedded into two kinds of matrices: amorphous silica and sepiolite and faujasite that unlike the SiO_2 matrix present structural porosity with an appropriate pore size to host nanoparticles (sepiolite with a pore size of 1.34×0.67 nm, and faujasite with a 1.3 nm pore diameter). The sol-gel method was appropriated to prepare the desired ferrite/ SiO_2 nanocomposites, firstly the ferrite precursors were obtained retained in the SiO_2 lattice, and afterwards pieces of the obtained solid were thermally treated for different periods of time and at different temperatures in order to obtain embedded nanoparticles of different sizes. To prepare the ZnFe_2O_4 /sepiolite and ZnFe_2O_4 /faujasite nanocomposites, the firstly outgassed matrices were put into a ferrite precursor solution, and after washing carefully the obtained solid with the embedded precursors, it was solvothermally treated to obtain the ferrite nanoparticles encased in the matrices.

The structural and microstructural characterization was carried out by means of X-ray diffraction measurements and TEM, respectively. The ferrite particle size was calculated by means of the Scherrer formula using the (311) X-ray diffraction maximum, and estimated by measuring over 100 particles in the micrographs. The microstructural characterization of the ZnFe_2O_4 /sepiolite and ZnFe_2O_4 /faujasite nanocomposites was done by STEM as well. The stoichiometry of the ferrite nanoparticles hosted in sepiolite and faujasite was checked by XEDS analyses, the ferrite content was determined from inductively coupled plasma analysis (ICP) and it was carried out as well a textural characterization of the Zn-ferrite/sepiolite and Zn-ferrite/faujasite nanocomposites by means of surface area analyses.

On the other hand, the inversion degree parameter of the ferrite nanoparticles was evaluated by neutron diffraction measurements at room temperature, X-ray absorption spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The magnetic behavior was studied by means of ZFC and FC magnetic susceptibility vs. temperature at 500 Oe and magnetization vs. applied field at 5 and 250 K measurements. Some high temperature measurements were done as well in the case of the samples that exhibit a T_B higher than 300 K. In the case of the ferrite/ SiO_2 nanocomposites, it was taken into account the 30/70 weight ratio.

The X-ray diffraction patterns reveal that the spinel structure (S. G. $Fd\bar{3}m$) was obtained for all the samples. It can be seen a widening of the reflection maxima with the reduction of the particle size according to the Scherrer formula. The X-ray diffraction patterns corresponding to the ferrite/ SiO_2 nanocomposites present a broad maximum around 22

$^{\circ}2\theta$ that corresponds to the amorphous silica. On the other hand, it was not possible to obtain structural information about the entrapped Zn-ferrite nanoparticles in sepiolite and faujasite as the intensities of their reflection maxima are not visible in the patterns because they are very low compared with the matrices ones. The TEM images show homogeneous particle size and shape for the majority of the samples.

After analyzing the X-ray diffraction patterns and TEM images of MFe_2O_4 solvothermally obtained nanoparticles, it can be deduced that:

- The employment of microwave energy in the solvothermal method allows to reduce the reaction time to obtain a certain particle size.
- The solvent used in the synthesis influences the particle size but in a different way depending on the ferrite composition. In the case of ZnFe_2O_4 nanoparticles, the particle size depending on the solvent follows the order $\text{Gli} < \text{A} < \text{EG}$ (Gli = glycerol, A = water, EG = ethylene glycol) and $\text{Et} < \text{EG}$ (Et = ethanol). However, in the case of CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 larger particles are obtained when it is used water as solvent instead of ethylene glycol.

It has been observed that the solvent affects the particles morphology and this effect is different depending on the M^{2+} cation. In the case of CoFe_2O_4 , octahedral particles are obtained when water is employed as solvent. In the case of ZnFe_2O_4 octahedral particles are obtained when it used ethanol, when it is used glycerol or water the particles show a non-defined morphology and when the solvent used is ethylene glycol, the particle shape is dependent on the KOH concentration

- The concentration of the ferrite precursors also affects the particle size and shape in the case of ZnFe_2O_4 particles. An increasing of the concentration gives rise particles of larger size and octahedral shape.
- The concentration of the precipitant agent seems to affect the particle size and shape only in the case of ZnFe_2O_4 samples. Smaller particles have been obtained when the KOH concentration has been increased and furthermore, when using ethylene glycol as solvent, it has been observed that the higher the concentration of KOH is the more rounded particles are obtained.
- When the reaction temperature is increased larger particles are obtained although in the case of CoFe_2O_4 particles, this effect is more significant.

- An increasing of the reaction time also produces larger particles. However, in the case of ZnFe_2O_4 particles, when the reaction time is increased, the particle distribution gets broader.
- For the same synthesis conditions, smaller particle sizes are obtained in the case of CoFe_2O_4 particles. Even for long periods of time, the particle sizes range is shorter than in the case of Zn-ferrite and Ni-ferrite. In the case of NiFe_2O_4 the particle growing is limited by the KOH concentration employed.

The inversion degree parameter can be qualitatively inferred by the (220)/(400) X-ray diffraction intensities ratio. In this sense a decreasing ratio has been found with the increasing of the Fe^{3+} cations located in tetrahedral sites. Thus, bulk ZnFe_2O_4 with most of the Fe^{3+} cations located in octahedral sites, shows a 2.25 ratio and ZnFe_2O_4 nanoparticles, presents a ratio lower than 2.00. In the case of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 samples, a ratio between 1.00 and 1.50 has been found, and unlike in the case of ZnFe_2O_4 samples, in these ferrites, both the bulk and nanosized samples present a similar ratio revealing a similar cation distribution.

The cation distribution of the ferrite samples has been also investigated by means of X-ray absorption spectroscopy. The experimental XANES spectra at the Fe K-edge and M K-edge ($M = \text{Zn, Co, Ni}$) were normalized in order to evaluate the profile evolution with the particle size and synthesis method. In addition, the Fe K-edge XANES spectra presents an energy region that offers important information regarding not only the oxidation state of the Fe atoms but the cation occupancy as well. It is the so-called pre-edge peak and its intensity is proportional to the amount of Fe atoms in the non-centrosymmetric A-sites. The Fourier Transform (FT) of the $\text{K}^3\text{-}\chi(\kappa)$ signal at the Fe and M ($M = \text{Zn, Co, Ni}$) K-edge without phase correction was used as well in the inversion degree study as their peaks amplitude depend on the coordination number of the central cation. In this sense, the amplitude peak positioned around 2.7 Å is proportional to the coordination of the central atom located in B-site with cations located in other B-sites, and the amplitude of the peak appearing around 3.2 Å is proportional to the amount of pair distributions A-A, B-A, A-B. After analyzing the XAS measurements, it was obtained an inversion degree dependence with the particle size in the case of ZnFe_2O_4 nanoparticles. Thus, the solvothermally obtained ZnFe_2O_4 samples present the following order with an increasing inversion degree of the mixed spinel structure $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]$.

$_{\text{x}}\text{]O}_4$: $\text{ZnC} < \text{ZnEG19} < \text{ZnEG14b} < \text{ZnEG}_{\text{C}10} < \text{ZnEG}_{\text{C}4}$, (the number indicates the particle size).

In the case of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 samples from the evolution of the XANES spectra profiles, it has been found the following increasing inversion degree sequence of the mixed spinel structure $(\text{Fe}_{1-\text{x}}\text{M}_{\text{x}})[\text{M}_{1-\text{x}}\text{Fe}_{1+\text{x}}]\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$): $\text{CoC} < \text{CoEG9d} < \text{CoEG4a} \sim \text{CoA16} \sim \text{CoEG7b} \sim \text{CoEG6MW} \sim \text{CoA11}$, and $\text{NiC} < \text{NiEG7b} < \text{NEG2b} \sim \text{NiEG2MW}$. Therefore, the particle size effect in the inversion degree of CoFe_2O_4 compound is not as important as in the case of ZnFe_2O_4 nanoparticles.

One of the most useful tools to investigate the inversion degree is the neutron diffraction that by means of the Rietveld refinement of the experimental patterns the value for this parameter is obtained. The inversion degree was calculated by this technique in Zn-ferrite particles ranging from 4 to 19 nm obtained by the solvothermal method and by microwave assistance and it was found a value of 0.20 in the case of the sample obtained by microwave assistance and from 0.11 to 0.19 in the case of the solvothermally obtained nanoparticles. The diffraction patterns were refined using the $\text{S. G. } Fd\bar{3}m$, the occupancies were constrained between cations located in the same crystallographic positions, and between the A and B sites (see obtained cation distribution in Table III.7). The Rietveld refinement also provides a cell parameter value which has been observed to increase with the reduction of the particle size, from 8.44 to 8.46 Å due to the softening of the lattice vibrations that favours an expansion of the lattice parameter when the surface/volume ratio increases.

Mössbauer spectroscopy under a 7 T applied field perpendicular to the γ -radiation has been also used in the investigation of the inversion degree parameter in the case of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 samples with different particle sizes. The measurements were performed at 4.2 K and the obtained spectra were fitted considering two subspectra corresponding to the two magnetic sublattices. The ratio between the percentages of each spectrum was used to calculate the inversion degree that describes the mixed spinel structure (Table III.9, and Table III.11). It was found an inversion degree from 0.23 to 0.30 in the case of CoFe_2O_4 samples and from 0.00 to 0.16 for NiFe_2O_4 samples.

The magnetic behavior study of the obtained samples was performed under the consideration of several magnetic parameters. The blocking temperature (T_{B}) was estimated from the ZFC maximum and the effective magnetic moment corresponding to the superparamagnetic regime (μ_{SP}) was calculated from the slope of the $1/\chi$ vs. T graph

in a T_B -T range for which it is found a good fitting factor. In the case of the Zn-ferrite and Ni-ferrite samples it was also calculated the effective magnetic moment at 250 K. The saturation magnetization (M_S) and effective anisotropy constant (K) were calculated from the fitting of the experimental data of the M vs. H curve at 5 K to the approach to saturation law (ec. I.22) and it was also calculated the anisotropy field (H_K) by means of ec. I.5. In the case of $ZnFe_2O_4$ samples, the M_S value corresponds to a value from which the magnetization keeps on linearly increasing due to the canted spins. In the case of Co-ferrite and Ni-ferrite samples the obtained value is similar to the magnetization value corresponding to the highest applied magnetic field because the canted spins are not significant due to a higher internal molecular field. The coercive field (H_C) at 5 K was estimated from the M vs. H curve. In the case of the M vs. H curves measured at 250 K, it was calculated the saturation field (H_S) from ec. I.21 and the effective magnetic moment at that temperature (μ_{250}) in the case of $ZnFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ nanoparticles. The particle interactions were studied by means of the Vogel-Fulcher model.

Magnetism of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles.

Most of the samples present a blocking temperature between 14 and 23 K although in some cases it has been obtained a T_B value of 35, 40 and 62 K. The coercive field takes a value from 160 to 430 Oe and the effective superparamagnetic moment from $9.2 \cdot 10^2$ to $8.6 \cdot 10^3 \mu_B$. The estimated order temperature is around 100-250 K, the M_S values range from 30.0 to 61.0 emu/g, anisotropy constants from $1.3 \cdot 10^5$ to $3.4 \cdot 10^5$ erg/cm³ and H_K values from 842 to 2820 Oe.

Nanosized $ZnFe_2O_4$ samples present higher magnetization values than the prepared by the ceramic method accordingly with their superparamagnetic behavior. They present a particle size effect until 9 nm particle size approximately as it can be inferred from the increasing of M_S and magnetic susceptibility values with the particle size. In this sense, it has been calculated a non-magnetic layer thickness of 1.3 Å for 5-8 nm particles. For larger particles, the M_S value tends to diminish with the increasing of the particle size due to the decreasing of the inversion degree parameter. In this sense, some of the prepared samples (ZnEG15a, ZnEG_C10, ZnEG12MW, ZnEG14MW, ZnGli_C4 and ZnEt and ZnEt9) exhibit a higher magnetization value compared with the rest of the samples taking into account their particle size probably due to a higher inversion degree. The samples studied by neutron diffraction and XAS measurements show M_S values in agreement with

the inversion degree obtained from these techniques. On the other hand, the 5 K M vs. H curve shows for all the samples a non-saturated magnetization even for an applied magnetic field up to 14 T. This has been attributed to the surface spin canting and to the spin canting in the internal magnetic structure when an external magnetic field is applied, owing to a weak molecular field.

ZnEG12MW, ZnEG14MW and ZnEG_C10 samples present the highest values of T_B and also present broad ZFC maxima. This can be attributed to two main factors: i) dipole particle interactions and ii) heterogeneous particle size, but taking into account that the $-d(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/dT$ curves corresponding to these samples show a similar maximum to the rest of the samples, mainly the first factor could be considered the cause of this behavior. The remaining samples present very similar T_B values which indicates that their anisotropy barriers at 500 Oe may be similar. This has been explained under the consideration of an effective magnetic volume that in the case of samples with particle interactions is higher than the estimated TEM volume. Taking into account the eq. 1.8, the samples that present the highest effective magnetic volume are ZnEG12MW, ZnEG14MW, ZnGli₄, ZnEt7, ZnEt9, ZnA5-A8, ZnEG_C10, and ZnEG15a which agrees with their broad ZFC curve maximum.

The M vs. H curves measured at 50 K for some samples with a $T_B \sim 20$ K present the characteristics of the superparamagnetic behavior: high magnetization values, absence of coercivity and low saturation fields. On the other hand, the samples prepared with ethanol (ZnEt7 and ZnEt9), those obtained by microwave assistance (ZnEG12MW and ZnEG14MW), and samples ZnEG_C10 and ZnEG15a present the highest values of μ_{SP} . This may be due to a higher inversion degree that induces an increment of the amount of coupled moment carriers and also to dipole particle interactions. In this sense, the neutron diffraction experiment confirms that ZnEG14MW sample presents a higher inversion degree than the samples obtained by the solvothermal method which corroborates the previously studied influence of the experimental conditions in the magnetic properties of the prepared sample. The higher particle magnetization favours the dipole particle interactions that provoke broader ZFC curve maxima, higher T_B values and effective magnetic volume. Other magnetic parameters seem to be modified by the magnetic particle interaction effect. Thus, the anisotropy may be decreased and therefore the H_K value gets reduced together with the H_C parameter. On the other hand, the samples with highest magnetization present higher T_O values due to a stronger molecular field. The

lower μ_{250} values compared to the obtained μ_{SP} values, reveal the lose of internal magnetic order, and the H_S values calculated at 250 K are in good agreement with the shape of the M vs. H curves measured at that temperature.

The coercivity dependence with the particle size has been studied at different temperatures. According to ec. I.25 the samples present lower H_C values at higher temperatures values. Thus, when the temperature is increased, the coercive field decreases until reaching a close to zero value at 30 K. The critical particle size between the single-domain and multi-domain region, at 2 K and 5 K seems to be around 17 nm. At 2 K, particles of 4 nm present higher coercive field than particles of 6 nm. This anomalous effect has been attributed to surface particle interactions that increase the anisotropy surface yielding a higher H_C value. This kind of interactions seems to be very weak as this effect is not observed when the temperature is increased (5 K), they may be favoured at low temperatures when the spins of the surface are frozen. In this sense, it has been found a freezing temperature of 1.5 K (ec. I.24) which agrees with the temperature at which this effect is observed.

ZnFe₂O₄/SiO₂

Ferrite nanoparticles ranging from 3 to 6 nm embedded in amorphous silica present higher coercive field values than those corresponding to solvothermally prepared ones of similar size. This has been attributed to a matrix effect that consists of modifying the surface anisotropy due to the stress imposed by the silica matrix. This matrix effect gets reduced when the surface/volume ratio gets lower until reaching similar coercive field values to those corresponding to the particles obtained without a matrix. The matrix effect influences as well in the proportion of coupled moment carriers. Thus, it has been observed that embedded nanoparticles present a double non-magnetic layer thickness than non-embedded particles. They present lower magnetization values, higher H_K and also lower μ_{SP} than those corresponding to the solvothermally obtained particles.

ZnFe₂O₄/SEP-FAU

In this kind of nanocomposites the encased ferrite nanoparticles were obtained with two well-defined sizes: i) those around 3 nm hosted in structural defects and ii) those of smaller size, which seem to be the majority, entrapped in micropores. A completely different magnetic behavior has been found for these nanoparticles respect to those of

similar size prepared without a matrix. They seem to present two T_B values, one at 8 K corresponding to the largest particles and other one below 2 K that may correspond to the particles hosted in the micropores. The coexistence of two particle sizes is confirmed by the $-\mathrm{d}(\chi_{\mathrm{FC}}-\chi_{\mathrm{ZFC}})/\mathrm{d}T$ curves that present a maximum with a hump in its right size. Regarding the magnetic susceptibility, these particles illustrate a different behavior compared with that corresponding to the particles obtained without a matrix. While those prepared by the solvothermal method present a gradual magnetization loss with the increasing temperature, those encased in these matrices present an abrupt decreasing of the magnetization with the augment of the temperature, evidencing the thermal energy effectiveness in this case. This has been attributed to a free rotation capability of the particle that accompanies the reversal of the magnetic moment when the thermal energy overcomes the anisotropy barrier. This occurs due to the local environment structurally weak that the porous structure offers.

Magnetism of $\mathrm{CoFe}_2\mathrm{O}_4$ nanoparticles.

These ferrite samples, present a blocking temperature value from 125 K to higher than 300 K, a H_C value ranging from 6200 to 12500 Oe and the order temperature is in all the cases higher than the room temperature. The M_S takes values from 60.0 to 91.0 emu/g, the anisotropy constant ranges from $4.1 \cdot 10^5$ to $8.5 \cdot 10^5$ erg/cm³, and the H_K is around 2000 to 3500 Oe. It was found μ_{SP} values of $2.6 \cdot 10^3$ and $4.0 \cdot 10^3 \mu_B$ for samples of 6 and 16 nm particle sizes (CoEG6MW and CoA16 samples respectively).

The samples prepared with nanometric particle size present ferrimagnetic behavior below the T_B , with high magnetization values as the sample obtained by the ceramic method. This sample presents a coercive field value at 5 K smaller than in the rest of the samples because it belongs to a multi-domain system. On the other hand, the particle size effect in the magnetization in nanosized samples, has been found in the 2-7 nm range and the non-magnetic layer thickness takes a value of 2.7 Å.

It has been found as well, an influence of the synthesis conditions on the magnetic properties of the prepared samples. In this sense, those obtained by the solvothermal method using water as a solvent, present lower values of M_S , K and H_K . The lower values

of the anisotropy constant K have been attributed not only to the lower M_S value but to the different morphology respect to the samples obtained by ethylene glycol as well.

On the other hand, the coercive field dependence with the particle size has been studied at 5, 60 and 250 K. Higher coercive fields are observed with the decreasing of the temperature as ec. I.25 suggests. The 5 K curve describes an anomalous decreasing coercive field with the particle size from 2 to 5 nm accompanied by an increasing of the H_K as it has been seen in Zn-ferrite particles of 4 nm at 2K. This has been attributed to surface particle interactions that make the surface anisotropy be increased. When the surface/volume ratio is reduced, this effect decreases and for particles larger than 5 nm, the H_C value increases with the particle size according to the single-domain regime. The critical particle size has not been reached in the studied particle size range (2-16 nm). The curve corresponding to the measurements done at 60 K, does not present this particle interaction effect suggesting that the thermal energy precludes it from occurring and a normal single-domain H_C dependence can be visualized. The curve corresponding to the 250 K data, shows superparamagnetic behavior for particles ranging from 2 to 8 nm.

On the other hand the particle interaction was studied by means of the AC susceptibility in a 3 nm particle size sample that presents a blocking temperature of 160 K. It was found a frequency dependence of the T_{\max} susceptibility maximum and $\tau_0 \neq 10^{-9}$ - 10^{-11} s that reveals the existence of particle interactions. Furthermore, it was found a $\Phi = 0.03$ lower than 0.1 corresponding to non-interacting particles, and the system could be described by the Vogel-Fulcher model.

CoFe₂O₄/SiO₂

Co-ferrite particles embedded in amorphous silica present higher coercive fields than those obtained by the solvothermal method in the whole studied particle size range. The matrix does not seem to exert an important effect in the proportion of coupled moment carriers as the particles present similar magnetization values to those corresponding to solvothermally prepared particles. In this sense the non-magnetic layer present a similar thickness to that one corresponding to non-embedded nanoparticles. On the other hand, the surface particle interaction effect in the 2-5 nm range observed for solvothermally obtained particles that offers an anomalous H_C dependence with the particle size, is not visualized in the case of embedded nanoparticles. This fact suggests that the matrix plays a role avoiding particle interaction.

Magnetism of NiFe_2O_4 nanoparticles.

The blocking temperature found in these ferrites ranges from 19 to 60 K. They present a coercive field from 196 to 290 Oe, a μ_{SP} value from $5.5 \cdot 10^3$ to $1.7 \cdot 10^5 \mu_{\text{B}}$, and the order temperature is above the room temperature except in the sample with the smallest particle size that the T_{O} takes a value of 100 K approximately. The M_{S} value ranges from 20.0 to 66.0 emu/g, the anisotropy constant from $7.9 \cdot 10^4$ to $2.0 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ and the H_{K} from 450 to 3730 Oe.

All these particles which have been prepared in the nanometric range present ferrimagnetic behavior below their T_{B} similar to the sample obtained by the ceramic method. The particle size effect in the magnetization value is observed until particles of 6 nm, and for samples with higher particle size, the M_{S} value remains almost constant. The non-magnetic layer has a thickness of 2.5 Å. On the other hand, the broad ZFC maximum corresponding to the samples with particle size larger than 2 nm, reveals the existence of dipolar particle interactions that seem to be stronger with the increment of the particle size. By means of Mössbauer spectroscopy, it was found a zero inversion degree for the sample obtained by the ceramic method and $x = 0.16$ in the case of the samples with 7 nm and 12 nm particle size which agrees well with their corresponding M_{S} values of 2.1 μ_{B} for the sample obtained by the ceramic method and 2.7 μ_{B} and 2.6 μ_{B} for the samples of 7 and 12 nm particle size respectively. In these samples, the magnitude of μ_{SP} increases with the particle size due to two factors, i) the increment of the coupled moment carriers and ii) the more intense dipole particle interactions. On the other hand, the obtained effective magnetic volumes were in all the samples higher than those estimated from the TEM images revealing the existence of particle interactions that is in agreement with the observed broad ZFC maxima. On the other hand, the calculated effective magnetic moment at 250 K, μ_{250} , is lower than μ_{SP} . Although both effective magnetic moments belong to the superparamagnetic regime (except in the case of the 2 nm particle size sample), in the case of the μ_{250} the effective magnetic moment corresponds to a lower number of coupled particle moments as consequence of the thermal energy action. On the other hand, the coercivity dependence with the particle size at 5 K shows a decreasing value. This fact has been explained under the consideration of dipole particle interactions that reduce the anisotropy yielding lower H_{C} values. The interactions intensity seems to be stronger in particles of larger size as it can be deduced by their broader ZFC maxima

and therefore they present smaller coercive field values. This fact is accompanied by the decreasing of their corresponding K and H_K values.

NiFe₂O₄/SiO₂

The amorphous silica seems to exert the same effect that in the case of Zn-ferrite nanoparticles. Embedded particles with small size present very high values of H_C due to the stress imposed by the matrix that modifies the particle surface. The matrix effect can be visualized as well in the H_K values that are higher than those corresponding to the solvothermally obtained nanoparticles of similar size. On the other hand, the lower magnetization values obtained for embedded particles indicate that the matrix also affects the proportion of coupled moment carriers as it was also seen in Zn-ferrite nanoparticles. Furthermore, the slightly less broad ZFC maxima observed for these particles indicate that the interactions have been decreased as a consequence of the particle dispersion in the silica matrix.

Conclusions.

From the study concerning the preparation and magnetic properties of ferrite nanoparticles MFe₂O₄, $M^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ the following conclusions can be deduced:

- The solvothermal conditions employed in the preparation of the nanoparticles affect the particle size. Thus, when the precursors concentration, reaction temperature and/or reaction time increases, the particle size increases as well, and when the KOH concentration increases particles of lower size are obtained. These effects have been justified taking into account the relative ratios of nucleation and growth. The use of microwave radiation in the solvothermal process allows to diminish the reaction time to obtain particles of a certain size.
- For ZnFe₂O₄, CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ samples the inversion degree has been determined by means of different techniques and it has been found a higher value in the case of samples with nanometric particle size. In the case of ZnFe₂O₄ nanoparticles, it has been observed as general trend, an increasing inversion degree with the reduction of the particles size, although the obtained values are very low.
- The three ferrite compounds studied behave as superparamagnetic above their T_B . In the case of Co-ferrite and Ni-ferrite their ferrimagnetic behavior observed below the T_B is similar to that corresponding to the bulk material. In the case of the Zn-ferrite compound,

unlike the antiferromagnetic behavior characteristic of the bulk material, it presents ferrimagnetic behavior below the T_B due to the decompensation of the Fe^{3+} sublattices as consequence of non-zero inversion degree.

- The prepared Zn-ferrite samples usually present lower magnetization values than the Co-ferrite and Ni-ferrite samples due to a low cationic exchange between Fe atoms on octahedral sites with Zn atoms in tetrahedral ones.

- It has been found that the magnetization increases with the particle size until a value that depends on the ferrite compound. Thus, while in the case of Zn-ferrite samples, the magnetization value increases until sizes about 8 nm, in the case of the Co-ferrite and Ni-ferrite it increases until 6 nm. This can be justified taking into account that the amount of coupled moments carriers depending on the inversion degree, affects the magnetization.

- From the M vs. H curves, an almost saturated magnetization is obtained in the case of Co-ferrite and Ni-ferrite samples at 5 T, while in the case of Zn-ferrite samples, the saturation is not reached even up to 14 T. This paramagnetic component that has been attributed to two kind of canted spins: 1) those of the surface, and 2) those of the particle inner that with the applied magnetic field tend to be misaligned respect to the other spins due to a weak molecular field. In the case of the Ni-ferrite and Co-ferrite the saturation has been almost reached because they present a stronger molecular field that avoids the spins to be canted when the magnetic field is applied.

- Co-ferrite compounds present the highest T_B values according to the high values of K and H_K . Furthermore, the T_B dependence with the particle size has been only found in Co-ferrite and Ni-ferrite samples. In the case of $ZnFe_2O_4$ samples the variation with the particle size is almost negligible due to their weak magnetic characteristic.

- The anisotropy constant take different values depending on the ferrite compound and are in good agreement with those found in the literature. Co-ferrite samples present higher K values due to the L-S coupling, and Ni-ferrite and Zn-ferrite present similar values of K although the H_K is lower in the case of the Ni-ferrite samples because they present higher magnetization values than Zn-ferrite samples.

- Ni-ferrite samples present higher values of effective superparamagnetic moment (μ_{SP}) than Zn-ferrite and Co-ferrite samples. This can be understood taking into account that although Co-ferrite samples presents higher magnetic moment, the Ni-ferrite samples present more intense interparticle interactions probably because they present lower K values.

- Co-ferrite samples behave as superparamagnetic until higher temperatures than Zn-ferrite and Ni-ferrite. They present higher order temperature values because they have a stronger molecular field. Whereas in the case of Ni-ferrite the μ_{250} value corresponds to a effective magnetic moment in the superparamagnetic regime with weak interparticle interactions, in the case of Zn-ferrite samples the obtained value corresponds in most of the samples to a net moment due to a lose of part of the internal magnetic order. The μ_{250} values are in agreement with the M vs. H curves measured at that temperature. Those corresponding to Zn-samples present higher saturation fields than those corresponding to Ni-ferrite samples because at that temperature they present a partially paramagnetic behavior.
- The dipolar particle interactions intensity increases with the magnitude of particle moment which depends on the inversion degree and particle size. Thus, Zn-ferrite nanoparticles present low magnetization values and therefore the particle interactions are not intense. However, the experimental conditions deeply affect the magnetization properties of the compound and therefore, some of the prepared samples present a higher inversion degree that makes them exhibit higher magnetization values and consequently, more intense particle interactions. This has been observed in the case of those obtained by microwave assistance or with a higher concentration of ferrite precursor, or those prepared with ethanol.
- The magnetic parameters are modified by the interparticle interactions because the anisotropy constant is modified. In the case of small nanoparticles, the interaction of the surface between particles increases the anisotropy surface that yields higher coercive field values. This effect has been observed in 2-5 nm Co-ferrite nanoparticles at 5 K and in a lower extent in the case of 4 nm Zn-ferrite nanoparticles at 2 K. For larger nanoparticles, dipolar interactions reduce the anisotropy constant and therefore the H_K and H_C values get reduced as well. Although this effect is a common feature for the three ferrite compounds nanoparticles, it seems to be more important in the case of Ni-ferrite nanoparticles as it can be deduced from the low values of H_C .
- In the single-domain region, the coercive field increases with the augment of the particle size. This behavior is observed at 5 K in the case of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles until a critical particle size of 17 nm. In the case of $NiFe_2O_4$ nanoparticles, the characteristic behavior of the single-domain region is not observed due to the particle interactions that decrease the coercive field and this effect is more important when the particle size becomes larger. In

the case of the Co-ferrite nanoparticles the single-domain to multi-domain transition is not observed. The coercive field diminishes with the increasing of the temperature for the prepared samples. In ZnFe_2O_4 samples at 30 K it has been found an almost zero coercive field for all the studied particle size range. The interparticle interaction diminishes with the increasing of the thermal energy and they have been observed below 10 K.

- The ferrite nanoparticles present a different magnetic behavior when they are dispersed in a matrix and the matrix plays a different role depending on the ferrite compound and the matrix structure. In the case of silica matrix, it has been found three effects. 1) A mechanical effect that makes difficult the particle moment reversal yielding higher coercive fields. This effect becomes more important when the particle size decreases as it has been found in the case of ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 samples. 2) The matrix decreases the coupled moments carriers proportion due to a thicker non-magnetic layer and this effect also decreases with the increasing of the particle size, and 3) the matrix prevent the interparticle interactions yielding a coercive field dependent only with the particle size as it has been observed in the CoFe_2O_4 nanoparticles.

- In the case of Zn-ferrite nanoparticles hosted in crystalline porous matrices, due to the environmentally weak local structure, the particles are able to rotate in the particle moment reversal. In this sense, it can be observed in the ZFC/FC curves, that the thermal energy is very effective and rapidly overcomes the anisotropy barrier. They present a coercive field slightly higher than those corresponding to particles of similar sizes without matrix that has been related with the diminishing of the particle interactions.

